

①

**JP1996101506A**

**1996-4-16**

**Bibliographic Fields**

**Document Identity**

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平8-101506

(43)【公開日】

平成8年(1996)4月16日

**Public Availability**

(43)【公開日】

平成8年(1996)4月16日

**Technical**

(54)【発明の名称】

感放射線性樹脂組成物

(51)【国際特許分類第6版】

G03F 7/039 501

7/004 501

503

7/033

H01L 21/027

【FI】

H01L 21/30 502 R

【請求項の数】

3

【出願形態】

FD

【全頁数】

18

**Filing**

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平6-259755

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 8 - 101506

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1996 (1996) April 16 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1996 (1996) April 16 days

(54) [Title of Invention]

**RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION**

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

G03F 7/039 501

7/004501

503

7/033

H01L 21/027

[FI]

H01L 21/30 502 R

[Number of Claims]

3

[Form of Application]

FD

[Number of Pages in Document]

18

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 6 - 259755

**JP1996101506A**

**1996-4-16**

(22)【出願日】

平成6年(1994)9月30日

(22) [Application Date]

1994 (1994) September 30 days

**Parties**

**Applicants**

(71)【出願人】

【識別番号】

000004178

【氏名又は名称】

日本合成ゴム株式会社

【住所又は居所】

東京都中央区築地2丁目11番24号

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000004178

[Name]

**JSR CORPORATION (DB 69-056-7144)**

[Address]

Tokyo Prefecture Chuo-ku Tsukiji 2-11-24

**Inventors**

(72)【発明者】

【氏名】

山近 幹雄

【住所又は居所】

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72) [Inventor]

[Name]

crest it is close Mikio

[Address]

Inside of Tokyo Prefecture Chuo-ku Tsukiji 2-11-24 JSR Corporation (DB 69-056-7144 )

(72)【発明者】

【氏名】

大田 利幸

【住所又は居所】

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72) [Inventor]

[Name]

Ota Toshiyuki

[Address]

Inside of Tokyo Prefecture Chuo-ku Tsukiji 2-11-24 JSR Corporation (DB 69-056-7144 )

(72)【発明者】

【氏名】

辻 昭

【住所又は居所】

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72) [Inventor]

[Name]

Tsuji Showa

[Address]

Inside of Tokyo Prefecture Chuo-ku Tsukiji 2-11-24 JSR Corporation (DB 69-056-7144 )

**Agents**

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

福沢 俊明

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Fukuzawa Toshiaki

## Abstract

(57)【要約】

## 【目的】

特に解像度およびパターン形状が優れるとともに、感度、現像性、プロセス安定性等にも優れ、しかもコントラスト、耐熱性等も良好な化学増幅型ポジ型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物[I]、[II]および[III]を提供する。

## 【構成】

感放射線性樹脂組成物[I]は、1-メトキシエチルアクリレートで代表されるアセタール基含有(メタ)アクリル酸エステルの重合体(A)および感放射線性酸発生剤(B)を含有し、感放射線性樹脂組成物[II]は、前記成分(A)および(B)とアルカリ可溶性樹脂(C)とを含有する。

また、感放射線性樹脂組成物[III]は、2-テトラヒドロピラニルアクリレートで代表されるアセタール基含有(メタ)アクリル酸エステルの重合体(A')、前記成分(B)および(C)並びに酸拡散制御剤(D)を含有する。

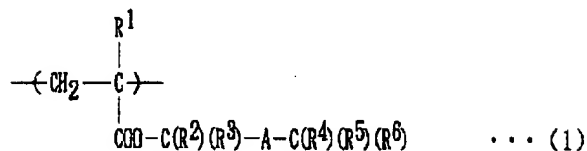
## Claims

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式(1)で表される繰返し単位を有する重合体(A)および感放射線性酸発生剤(B)を含有する感放射線性樹脂組成物。

## 【化 1】



〔一般式(1)において、A は2価の酸素原子または2価の硫黄原子を示し、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基を示し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基またはアラルキル基を示す。〕

## 【請求項 2】

請求項1記載の重合体(A)、感放射線性酸発生剤(B)およびアルカリ可溶性樹脂(C)を含有する感放射線性樹脂組成物。

(57) [Abstract]

## [Objective]

Especially as resolution and pattern are superior, it is superior even in sensitivity, developing behavior, process stability, etc useful radiation-sensitive resin composition [I], [II] and it offers [III] furthermore contrast, heat resistance etc as satisfactory chemically amplifying type positive resist.

## [Constitution]

radiation-sensitive resin composition [I] polymer of acetal group content (meth) acrylic acid ester which is represented with 1-methoxyethyl acrylate (A) and contains radiation-sensitive acid generator (B), radiation-sensitive resin composition [II] aforementioned component (A) and (B) with contains alkali soluble resin (C).

In addition, radiation-sensitive resin composition [III], polymer of acetal group content (meth) acrylic acid ester which is represented with 2-tetrahydropyranyl acrylate (A'), aforementioned component (B) and (C) and contains acid scattering regulator (D).

## [Claim(s)]

## [Claim 1]

polymer which possesses repeat unit which is displayed with the below-mentioned General Formula (1) (A) and radiation-sensitive resin composition, which contains radiation-sensitive acid generator (B)

## [Chemical Formula 1]

{In General Formula (1), A shows oxygen atom of divalent or sulfur atom of divalent, R<sup>1</sup> shows hydrogen atom or methyl group, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> show identical or different, hydrogen atom, alkyl group, alkoxy group, alkyl thio group, aryl group, aryloxy group or aralkyl group mutually. }

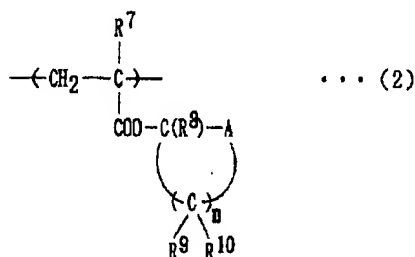
## [Claim 2]

polymer which is stated in Claim 1 (A), radiation-sensitive acid generator (B) and radiation-sensitive resin composition, which contains alkali soluble resin (C)

## 【請求項 3】

下記一般式(2)で表される繰返し単位を有する重合体(A')、感放射線性酸発生剤(B)、アルカリ可溶性樹脂(C)および酸拡散制御剤(D)を含有する感放射線性樹脂組成物。

## 【化 2】



〔一般式(2)において、A は2価の酸素原子または2価の硫黄原子を示し、R<sup>7</sup>は水素原子またはメチル基を示し、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup> および R<sup>10</sup> は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基またはアラルキル基を示し、複数存在する R<sup>9</sup>あるいは R<sup>10</sup> はそれぞれ同一でも異なってもよく、n は1以上の整数である。〕

## Specification

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【産業上の利用分野】

本発明は、感放射線性樹脂組成物に関わり、さらに詳しくは、紫外線、遠紫外線、X線あるいは荷電粒子線の如き各種放射線を使用する微細加工に好適なレジストとして有用な感放射線性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、集積回路のより高い集積度を得るために、リソグラフィーにおける加工サイズの微細化が急速に進行しており、近年では、線幅 0.5 μm 以下の高精度の微細加工を安定して行なうことができるリソグラフィープロセスの開発が強く推し進められている。

しかしながら、従来の可視光線(波長 700~400nm)や近紫外線(波長 400~300nm)を用いる方法では、このような微細パターンを高精

## [Claim 3]

polymer which possesses repeat unit which is displayed with the below-mentioned General Formula (2) (A'), radiation-sensitive acid generator (B), alkali soluble resin (C) and radiation-sensitive resin composition, which contains acid scattering regulator (D)

## [Chemical Formula 2]

{In General Formula (2), A shows oxygen atom of divalent or sulfur atom of divalent, R<sup>7</sup> shows hydrogen atom or methyl group, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> and R<sup>10</sup> show identical or different, hydrogen atom, alkyl group, alkoxy group, alkyl thio group, aryl group, aryloxy group or aralkyl group mutually, plural as for R<sup>9</sup> or the R<sup>10</sup> which exists as for respective identical or different, n it is a integer of 1 or more. }

## [Description of the Invention]

## [0001]

## [Field of Industrial Application]

this invention relates to radiation-sensitive resin composition, furthermore details regard useful radiation-sensitive resin composition in microfabrication which uses various radiation like ultraviolet light, deep ultraviolet light, X-ray or charged particle beam as preferred resist.

## [0002]

## [Prior Art]

In order to obtain degree of integration where integrated circuit is higher regarding the field of microfabrication which is represented in production of integrated circuit element, development of lithography process where narrowing of fabrication size in lithography is advancing quickly, recently, stabilizing microfabrication of high precision of the linewidth 0.5 μm or less, does and is possible densely is strongly implemented.

But, conventional visible light (wavelength 700~400 nm) and with method which uses near ultraviolet light (wavelength 400~300 nm), form this kind of fine pattern in high precision

度に形成することが困難であり、そのため、より幅広い焦点深度を達成でき、デザインルールの微細化に有効な短波長(波長 300nm 以下)の放射線を用いるリソグラフィプロセスが提案されている。

このような短波長の放射線を用いるリソグラフィプロセスとしては、例えば KrF エキシマレーザ(波長 248nm)、ArF エキシマレーザ(波長 193nm)等の遠紫外線や、シンクロトロン放射線等の X 線あるいは電子線等の荷電粒子線を使用する方法が提案されている。

そして、これらの短波長の放射線に対応する高解像度レジストとして、インターナショナル・ビジネス・マシーン(IBM)社により「化学増幅型レジスト」が提唱され、現在、この化学増幅型レジストの改良・開発が精力的に進められている。

このような化学増幅型レジストは、それに含有される感放射線性酸発生剤への放射線の照射(以下、「露光」という。)により酸を発生させ、この酸の触媒作用により、レジスト膜中で化学反応(例えば極性の変化、化学結合の開裂、架橋反応等)を生起させ、現像液に対する溶解性が露光部において変化する現象を利用して、パターンを形成するものである。

そして、従来の化学増幅型レジストのうち比較的良好なレジスト性能を示すものに、樹脂成分として、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基を *t*-ブチルエステル基や *t*-ブトキシカルボニル基で保護した樹脂(例えば特公平 2-27660 号公報参照)、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基をシリル基で保護した樹脂(例えば特公平 3-44290 号公報参照)、(メタ)アクリル酸成分を含有する樹脂(例えば特公平 4-39665 号参照)等を使用したレジストが知られている。

しかしながら、これらの化学増幅型レジストにはそれぞれ固有の問題があり、実用化に際して種々の困難を伴うことが指摘されている。

即ち、*t*-ブチルエステル基や *t*-ブトキシカルボニル基を有する樹脂を用いる場合、露光により発生した酸の触媒作用による化学反応により、イソブテンガスや炭酸ガスといった気体成分が放出されるため、露光部において体積収縮を生じ、その結果、パターン形状が歪みやすく、高精度のレジストパターンの形成が困難である。

またシリル基を有する樹脂を用いる場合、パターン形状は一般に良好であるが、シリル基が存在しないレジストにくらべて、基板からの剥離性

densely being difficult, because of that, from be able to achieve broad focus depth, lithography process which uses the radiation of effective short wavelength (wavelength 300 nm or less ) for narrowing of design rule is proposed.

for example KrF excimer laser (wavelength 248 nm ), method which uses ArF excimer laser (wavelength 193 nm ) or other deep ultraviolet light and synchrotron radiation or other X-ray or electron beam or other charged particle beam is proposed as lithography process which uses radiation of this kind of short wavelength.

"chemically amplifying resist " is lectured and, as high contrast resist which corresponds to radiation of these short wavelength, by international \* business \* machine (IBM ) corporation, presently, improvement & development of this chemically amplifying resist are advanced to strenuous.

This kind of chemically amplifying resist generating acid due to lighting (Below, "Exposure" with you say. ) of the radiation to radiation-sensitive acid generator which is contained to that, chemical reaction (Change of for example polarity and cision, crosslinking reaction etc of chemical bond ) occurring in resist film with catalysis of this acid, solubility for developer making use of phenomena which changes in exposed part, is something which forms pattern.

And, among conventional chemically amplifying resist relatively in those which show satisfactory resist performance, resin which is protected with *t*-butyl ester group and *t*-butoxycarbonyl group (for example Japan Examined Patent Publication Hei 2- 27660 disclosure reference), resin which protects alkali affinity group in alkali soluble resin with silyl group (for example Japan Examined Patent Publication Hei 3- 44290 disclosure reference), the resist which uses resin (for example Japan Examined Patent Publication Hei 4- 39665 number reference) etc which contains (meth ) acrylic acid component has been known alkali affinity group in alkali soluble resin as resin component.

But, there is a problem of respective peculiar in these chemically amplifying resist , it accompanies various difficulty at time of utilization, it is pointed out densely.

Namely, when resin which possesses *t*-butyl ester group and *t*-butoxycarbonyl group is used, because gas component such as isobutene gas and carbon dioxide gas with the chemical reaction , is discharged with catalysis of acid which occurs due to exposure, volume shrinkage is caused in exposed part, as a result, pattern is strain easy, formation of resist pattern of high precision difficult.

In addition when resin which possesses silyl group is used, the pattern is satisfactory generally, but there is a difficulty that is inferior to release property from substrate, in

に劣るという難点がある。

さらに(メタ)アクリル酸系樹脂を用いる場合には、レジストとシリコン等の基板との接着性が不十分であり、またレジストの構成樹脂として芳香族系樹脂(例えばフェノール系ノボラック樹脂等)を用いる場合に比べて、ドライエッチング耐性も低いという問題がある。

このような従来の化学増幅型レジストにおける問題を解決するため、近年、フェノール骨格と(メタ)アクリル酸エステル単位との両者を含有する樹脂(例えば特開平 4-251259 号公報、同 5-181279 号公報、同 5-113667 号公報等参照)、環式(チオ)アセタール基を含有する芳香族ビニル系樹脂(例えば特開平 2-25850 号公報参照)、環式アセタール基を含有する(メタ)アクリル酸エステル系樹脂(例えば特開平 4-26850 号公報参照)を用いたレジストも提案されている。

しかしながら、これらのレジストは、ドライエッチング耐性が改善されているが、良好な矩形パターンが得難くパターン形状の面で問題があり、また解像度、現像性、プロセス安定性等も不十分で、化学増幅型レジストとしての総合特性の観点からさらなる改善が求められている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような状況に鑑み、特に化学増幅型レジストを構成する樹脂成分についてさらに詳細に検討した結果見出されたものであって、その目的は、紫外線、遠紫外線、X 線あるいは荷電粒子線の如き各種放射線に有効に感応する新規な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、体積収縮および基板との剥離不良や接着不良を来すことのない感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、とくに解像度およびパターン形状が優れるとともに、感度、現像性、プロセス安定性等にも優れ、しかもコントラスト、耐熱性、基板との剥離性や接着性、ドライエッチング耐性等も良好な化学増幅型ポジ型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

comparison with resist where the silyl group does not exist.

Furthermore when (meth ) acrylic acid resin is used, adhesiveness of resist and silicon or other group board being insufficient , when aromatic type resin (for example phenol type novolak resin etc) is used in addition as constituent resin of resist comparing, there is a problem that also dry etching resistance is low.

In order to solve problem in this kind of conventional chemically amplifying resist, recently, resin which contains both of phenol skeleton and (meth ) acrylic acid ester unit (Reference such as for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 4- 251259 disclosure, same 5 - 181279 disclosure, same 5 - 113667 disclosure ), aromatic vinyl resin which contains cyclic (thio ) acetal group (for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 2- 25850 disclosure reference), also resist which uses (meth ) acrylic acid ester resin (for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 4- 26850 disclosure reference) which contains cyclic acetal group is proposed.

But, as for these resist, dry etching resistance is improved, but satisfactory rectangular pattern to be rare is a problem in aspect of pattern, in addition resolution, developing behavior, process stability etc with insufficient, further improvement is sought from the viewpoint of overall properties as chemically amplifying resist.

【0003】

【Problems to be Solved by the Invention】

Furthermore result which was examined in detail being something which starts to be to see concerning resin component which considers the this invention, to this kind of condition, forms especially chemically amplifying resist, objective isto offer novel radiation-sensitive resin composition which responds effectively to various radiation like ultraviolet light, deep ultraviolet light, X-ray or charged particle beam.

Other objective of this invention is to offer radiation-sensitive resin composition which does not have poor release of volume shrinkage or substrate and causing adhesion deficiency.

It is furthermore other objective of this invention, as especially resolution and pattern are superior, to be superior even in sensitivity, developing behavior, process stability, etc to offer useful radiation-sensitive resin composition furthermore release property and adhesiveness, dry etching resistance etc of the contrast, heat resistance, substrate as satisfactory chemically amplifying type positive resist.

【0004】

## 【課題を解決するための手段】

本発明によると、前記課題は第 1 に、下記一般式(1)で表される繰返し単位を有する重合体(A)および感放射線性酸発生剤(B)(以下、単に「酸発生剤(B)」という。)を含有する感放射線性樹脂組成物(以下、「組成物[I]」という。)、によって達成される。

【0005】

【化 1】

【0006】

[一般式(1)において、A は 2 価の酸素原子または 2 価の硫黄原子を示し、 $R^1$  は水素原子またはメチル基を示し、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基またはアラルキル基を示す。]

【0007】

本発明によると、前記課題は第 2 に、重合体(A)、酸発生剤(B)およびアルカリ可溶性樹脂(C)を含有する感放射線性樹脂組成物(以下、「組成物[II]」という。)、によって達成される。

【0008】

本発明によると、前記課題は第 3 に、下記一般式(2)で表される繰返し単位を有する重合体(A)、酸発生剤(B)、アルカリ可溶性樹脂(C)および酸拡散制御剤(D)を含有する感放射線性樹脂組成物(以下、「組成物[III]」という。)、によって達成される。

【0009】

【化 2】

【0010】

[一般式(2)において、A は 2 価の酸素原子または 2 価の硫黄原子を示し、 $R^7$  は水素原子またはメチル基を示し、 $R^8$ 、 $R^9$  および  $R^{10}$  は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基またはアラルキル基を示し、複数存在する  $R^9$  あるいは  $R^{10}$  はそれぞれ同一でも異なってもよく、 $n$  は 1 以上の整数である。]

【0011】

以下、本発明を詳細に説明するが、これにより、本発明の目的、構成および効果が明確となるであろう。

## [Means to Solve the Problems]

Aforementioned problem polymer which possesses repeat unit which is displayed with below-mentioned General Formula (1) (A) and radiation-sensitive resin composition which contains radiation-sensitive acid generator (B) (Below, "acid generator (B)" with you say simply.) (Below, "composition [I]" with you say.), with is achieved to first, with the this invention.

【0005】

[Chemical Formula 1]

【0006】

{In General Formula (1), A shows oxygen atom of divalent or sulfur atom of divalent,  $R^1$  shows hydrogen atom or methyl group,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  and  $R^6$  show identical or different, hydrogen atom, alkyl group, alkoxy group, alkyl thio group, aryl group, aryloxy group or aralkyl group mutually. }

【0007】

Aforementioned problem polymer (A), acid generator (B) and radiation-sensitive resin composition which contains alkali soluble resin (C) (Below, "composition [II]" with you say.), with is achieved to second, with this invention.

【0008】

Aforementioned problem polymer which possesses repeat unit which is displayed with below-mentioned General Formula (2) (A'), acid generator (B), the alkali soluble resin (C) and radiation-sensitive resin composition which contains acid scattering regulator (D) (Below, "composition [III]" with you say.), with is achieved to third, with this invention.

【0009】

[Chemical Formula 2]

【0010】

{In General Formula (2), A shows oxygen atom of divalent or sulfur atom of divalent,  $R^7$  shows hydrogen atom or methyl group,  $R^8$ ,  $R^9$  and  $R^{10}$  show identical or different, hydrogen atom, alkyl group, alkoxy group, alkyl thio group, aryl group, aryloxy group or aralkyl group mutually, plural as for  $R^9$  or the  $R^{10}$  which exists as for respective identical or different,  $n$  it is a integer of 1 or more. }

【0011】

Below, this invention is explained in detail, but because of this, objective, constitution and effect of this invention become clear.

## 重合体(A)および重合体(A')

先ず、組成物[I] および組成物[II]において使用される重合体(A)は、前記一般式(1)で表される繰返し単位を有するものである。

この場合、一般式(1)で表される繰返し単位は、重合体(A)中に2種以上存在することができる。

また、重合体(A)は、ランダム共重合体、ブロック共重合体あるいはグラフト共重合体であることができる。

前記グラフト共重合体の場合、一般式(1)で表される繰返し単位は、重合体主鎖中に存在しても重合体側鎖中に存在してもよい。

一般式(1)において、A は 2 価の酸素原子または 2 価の硫黄原子を示し、 $R^1$  は水素原子またはメチル基を示し、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基またはアラールキル基を示す。

組成物[I] および組成物[II]においては、 $R^2$ ~ $R^6$  のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基の炭素数は 1~4 が好ましく、アリール基およびアリールオキシ基の炭素数は 6~12 が好ましく、またアラールキル基の炭素数は 7~12 が好ましい。

一般式(1)における水素原子以外の  $R^2$ ~ $R^6$  の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基；メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基等のアルキルチオ基；フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等のアリール基；フェノキシ基、ナフトキシ基、フェニルフェノキシ基等のアリールオキシ基；ベンジル基、ナフチルメチル基、フェニルベンジル基等のアラールキル基を挙げることができる。

一般式(1)で表される繰返し単位を与える単量体の具体例としては、

メトキシメチルアクリレート、

メトキシメチルメタクリレート、

エトキシメチルアクリレート、

エトキシメチルメタクリレート、

1-メトキシエチルアクリレート、

1-メトキシエチルメタクリレート、

## polymer (A) and polymer (A')

First, polymer (A) which is used composition [I] and in composition [II] is something which possesses repeat unit which is displayed with the aforementioned General Formula (1).

In this case, 2 kinds or more it can exist repeat unit which is displayed with General Formula (1), in polymer (A).

In addition, polymer (A) is random copolymer, block copolymer or graft copolymer, it is possible densely.

In case of aforementioned graft copolymer, repeat unit which is displayed with General Formula (1) may exist, even when existing in polymer main chain in polymer side chain.

In General Formula (1), A shows oxygen atom of divalent or sulfur atom of divalent,  $R^1$  shows hydrogen atom or methyl group,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  and  $R^6$  show identical or different, hydrogen atom, alkyl group, alkoxy group, alkyl thio group, aryl group, aryloxy group or aralkyl group mutually.

composition [I] and regarding composition [II], alkyl group, alkoxy group of  $R^2$ ~ $R^6$  and carbon number of alkyl thio group 1 - 4 are desirable, carbon number of aryl group and aryloxy group 6 - 12 is desirable, in addition carbon number of aralkyl group 7 - 12 is desirable.

methyl group, ethyl group, propyl group, butyl group or other alkyl group; methoxy group, ethoxy group, propoxy group, butoxy group or other alkoxy group; methylthio group, ethyl thio group, propyl thio group, butyl thio group or other alkyl thio group; phenyl group, naphthyl group, biphenyl group or other aryl group; phenoxy group, naphthoxy group, phenyl phenoxy group or other aryloxy group; benzyl group, naphthyl methyl group, phenyl benzyl group or other aralkyl group can be listed as example of  $R^2$ ~ $R^6$  other than hydrogen atom in General Formula (1).

As embodiment of monomer which gives repeat unit which is displayed with General Formula (1),

methoxymethyl acrylate,

methoxymethyl methacrylate,

ethoxymethyl acrylate,

ethoxymethyl methacrylate,

1-methoxyethyl acrylate,

1-methoxyethyl methacrylate,



1-エトキシエチルアクリレート、

1-エトキシエチルメタクリレート、1-メトキシ-1-メチルエチルアクリレート、1-メトキシ-1-メチルエチルメタクリレート、ジメトキシメチルアクリレート、ジメトキシメチルメタクリレート、1,1-ジメトキシエチルアクリレート、1,1-ジメトキシエチルメタクリレート、メトキシ(エトキシ)メチルアクリレート、メトキシ(エトキシ)メチルメタクリレート、1,1-ジエトキシエチルアクリレート、1,1-ジエトキシエチルメタクリレート、ベンジルオキシメチルアクリレート、ベンジルオキシメチルメタクリレート、1-ベンジルオキシエチルアクリレート、1-ベンジルオキシエチルメタクリレート、(フェノキシメトキシ)メチルアクリレート、(フェノキシメトキシ)メチルメタクリレート、1-(フェノキシメトキシ)エチルアクリレート、1-(フェノキシメトキシ)エチルメタクリレート、(フェニルエトキシ)メチルアクリレート、(フェニルエトキシ)メチルメタクリレート、1-(フェニルエトキシ)エチルアクリレート、1-(フェニルエトキシ)エチルメタクリレート、フェニル(メトキシ)メチルアクリレート、フェニル(メトキシ)メチルメタクリレート、フェニル(エトキシ)メチルアクリレート、フェニル(エトキシ)メチルメタクリレート、1-フェニル-1-メトキシエチルアクリレート、1-フェニル-1-メトキシエチルメタクリレート、1-フェニル-1-エトキシエチルアクリレート、1-フェニル-1-エトキシエチルメタクリレート、フェノキシ(メトキシ)メチルアクリレート、フェノキシ(メトキシ)メチルメタクリレート、フェノキシ(エトキシ)メチルアクリレート、フェノキシ(エトキシ)メチルメタクリレート、1-フェノキシ-1-メトキシエチルアクリレート、1-フェノキシ-1-メトキシエチルメタクリレート、1-フェノキシ-1-エトキシエチルアクリレート、1-フェノキシ-1-エトキシエチルメタクリレート、2-フェニル-1-メトキシエチルアクリレート、2-フェニル-1-メトキシエチルメタクリレート、2-フェニル-1-エトキシエチルアクリレート、2-フェニル-1-エトキシエチルメタクリレート、1-ベンジル-1-メトキシエチルアクリレート、1-ベンジル-1-メトキシエチルメタクリレート、1-ベンジル-1-エトキシエチルアクリレート、1-ベンジル-1-エトキシエチルメタクリレート等を挙げることができる。

【0012】

また、組成物[III]において使用される重合体(A')は、前記一般式(2)で表される繰返し単位を有するものである。

この場合、一般式(2)で表される繰返し単位は、重合体(A')中に2種以上存在することができる。

また、重合体(A')は、ランダム共重合体、ブロック共重合体あるいはグラフト共重合体であることができる。

1-ethoxyethyl acrylate、

1-ethoxyethyl methacrylate、1-methoxy-1-methylethyl acrylate、1-methoxy-1-methylethyl methacrylate、dimethoxy methyl acrylate、dimethoxy methyl methacrylate、1,1-dimethoxy ethyl acrylate、1,1-dimethoxy ethyl methacrylate、methoxy (ethoxy) methyl acrylate、methoxy (ethoxy) methyl methacrylate、1,1-diethoxy ethyl acrylate、1,1-diethoxy ethyl methacrylate、benzyloxy methyl acrylate、benzyloxy methyl methacrylate、1-benzyloxy ethyl acrylate、1-benzyloxy ethyl methacrylate、(phenoxy methoxy) methyl acrylate、(phenoxy methoxy) methyl methacrylate、1-(phenoxy methoxy) ethyl acrylate、1-(phenoxy methoxy) ethyl methacrylate、(phenyl ethoxy) methyl acrylate、(phenyl ethoxy) methyl methacrylate、1-(phenyl ethoxy) ethyl acrylate、1-(phenyl ethoxy) ethyl methacrylate、phenyl (methoxy) methyl acrylate、phenyl (methoxy) methyl methacrylate、phenyl (ethoxy) methyl acrylate、phenyl (ethoxy) methyl methacrylate、1-phenyl-1-methoxyethyl acrylate、1-phenyl-1-methoxyethyl methacrylate、1-phenyl-1-ethoxyethyl acrylate、1-phenyl-1-ethoxyethyl methacrylate、phenoxy (methoxy) methyl acrylate、phenoxy (methoxy) methyl methacrylate、phenoxy (ethoxy) methyl acrylate、phenoxy (ethoxy) methyl methacrylate、1-phenoxy-1-methoxyethyl acrylate、1-phenoxy-1-methoxyethyl methacrylate、1-phenoxy-1-ethoxyethyl acrylate、1-phenoxy-1-ethoxyethyl methacrylate、2-phenyl-1-methoxyethyl acrylate、2-phenyl-1-methoxyethyl methacrylate、2-phenyl-1-ethoxyethyl acrylate、2-phenyl-1-ethoxyethyl methacrylate、1-benzyl-1-methoxyethyl acrylate、1-benzyl-1-methoxyethyl methacrylate、1-benzyl-1-ethoxyethyl acrylate、1-benzyl-1-ethoxyethyl methacrylate etc can be listed.

【0012】

In addition, polymer (A') which is used in composition [III] is something which possesses repeat unit which is displayed with aforementioned General Formula (2).

In this case, 2 kinds or more it can exist repeat unit which is displayed with General Formula (2), in polymer (A').

In addition, polymer (A') is random copolymer, block copolymer or graft copolymer, it is possible densely.

前記グラフト共重合体の場合、一般式(2)で表される繰返し単位は、重合体主鎖中に存在しても重合体側鎖中に存在してもよい。

一般式(2)において、A は 2 価の酸素原子または 2 価の硫黄原子を示し、 $R^7$  は水素原子またはメチル基を示し、 $R^8$ 、 $R^9$  および  $R^{10}$  は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基またはアラルキル基を示し、n は 1 以上の整数である。

この場合、複数存在する  $R^9$  は同一でも異なってもよく、また複数存在する  $R^{10}$  は同一でも異なってもよい。

組成物 [III] においては、 $R^8 \sim R^{10}$  のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基の炭素数は 1~4 が好ましく、アリール基およびアリールオキシ基の炭素数は 6~12 が好ましく、アラルキル基の炭素数は 7~12 が好ましく、また n は 3~6 の整数が好ましい。

一般式(2)における水素原子以外の  $R^8 \sim R^{10}$  の例としては、一般式(1)における水素原子以外の  $R^2 \sim R^6$  と同様の基を挙げることができる。

一般式(2)で表される繰返し単位を与える単量体の具体例としては、2-テトラヒドロフランイルアクリレート、2-テトラヒドロフランイルメタクリレート、2-テトラヒドロピラニルアクリレート、2-テトラヒドロピラニルメタクリレート等を挙げることができる。

[0013]

重合体(A)および重合体(A')は、それぞれ前記一般式(1)で表される繰返し単位あるいは前記一般式(2)で表される繰返し単位のみからなることもでき、また他の繰返し単位をさらに含有することもできる。

前記他の繰返し単位としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン等のスチレン類、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、メチル無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸類またはそれらの酸無水物類、前記不飽和カルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、アミルエステル、2-ヒドロキシエチルエステル、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルエステル、ベンジルエステル等のエステル類、(メタ)アクリロニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル等の不飽和ニトリル類、(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等

In case of aforementioned graft copolymer, repeat unit which is displayed with General Formula (2) may exist, even when existing in polymer main chain in polymer side chain.

In General Formula (2), A shows oxygen atom of divalent or sulfur atom of divalent,  $R^7$  shows hydrogen atom or methyl group,  $R^8$ ,  $R^9$  and  $R^{10}$  show identical or different, hydrogen atom, alkyl group, alkoxy group, alkyl thio group, aryl group, aryloxy group or aralkyl group mutually, n is integer of 1 or more.

In this case, plural as for  $R^9$  which exists identical or different, and plural as for  $R^{10}$  which exists identical or different.

Regarding composition [III], alkyl group, alkoxy group of  $R^8 \sim R^{10}$  and carbon number of the alkyl thio group 1 - 4 are desirable, carbon number of aryl group and aryloxy group 6 - 12 is desirable, carbon number of aralkyl group 7 - 12 is desirable, in addition n integer 3 - 6 is desirable.

group which is similar to  $R^2 \sim R^6$  other than hydrogen atom in the General Formula (1) as example of  $R^8 \sim R^{10}$  other than hydrogen atom in General Formula (2), can be listed.

2-tetrahydrofuranlyl acrylate, 2-tetrahydrofuranlyl methacrylate, 2-tetrahydropyranlyl acrylate, 2-tetrahydropyranlyl methacrylate etc can be listed as embodiment of monomer which gives the repeat unit which is displayed with General Formula (2).

[0013]

polymer (A) and polymer (A') can also consist of only repeat unit which is displayed with respective aforementioned General Formula (1) or repeat unit which is displayed with aforementioned General Formula (2) also it is possible in addition furthermore to contain other repeat unit.

As aforementioned other repeat unit, for example styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, chlorostyrene or other styrene; (meth) acrylic acid, maleic acid, fumaric acid, crotonic acid, mesaconic acid, citraconic acid, itaconic acid, maleic anhydride, methyl maleic anhydride or other unsaturated carboxylic acids ortho acid anhydride; methyl ester, ethyl ester, propyl ester, butyl ester, amyl ester, 2-hydroxyethyl ester, 2,2-dimethyl-3-hydroxypropyl ester, benzyl ester or other esters; (meth) acrylonitrile, maleonitrile, fumaronitrile, methacrylonitrile, citracon nitrile, itacon nitrile or other unsaturated nitriles; (meth) acrylamide, crotonamide, maleic amide, formal amide, methacon amide, citracon amide, itaconamide or other unsaturated amides; maleimide, N-phenyl maleimide or other unsaturated di-carboxylic acid imides; vinyl alcohol, (meth) allyl alcoholic or other unsaturated alcohols and vinyl

の不飽和アミド類;マレイミド、N-フェニルマレイミド等の不飽和ジカルボン酸イミド類;ビニルアルコール、(メタ)アリルアルコール等の不飽和アルコール類や、ビニルアニリン、ビニルピリジン、N-ビニル-ε-カプロラクタム、N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルカルバゾール等の他の単量体の重合性二重結合部分が開裂した単位を挙げることができる。

これらの他の繰返し単位は、1 種または 2 種以上存在することができる。

重合体(A)および重合体(A')は、それぞれ前記一般式(1)で表される繰返し単位あるいは前記一般式(2)で表される繰返し単位を与える単量体を、場合により前記他の繰返し単位を与える単量体とともに、例えばラジカル重合、熱重合、アニオン重合、リビングアニオン重合等の各種の重合方法により重合することにより製造することができるが、ラジカル重合および熱重合が好ましい。

前記ラジカル重合における重合開始剤としては、例えばベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の過酸化物;アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル、アゾビスイソカプロニトリル等のアゾ化合物;過酸化物とアミン類、メルカプタン類、スルフィン酸類、α-ヒドロキシカルボニル化合物、L-アルコールビン酸、ヒドラジン(誘導体)類、尿素(誘導体)類等の還元剤とからなるレドックス触媒等を挙げることができる。

また前記ラジカル重合あるいは熱重合に際しては、場合により連鎖移動剤、例えば四塩化炭素、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類;オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、ヘキサデシルメルカプタン等のメルカプタン類;ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲンジスルフィド等のキサントゲンジスルフィド類;テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド等のチウラムスルフィド類;ジペンテン、ターピノレン等のテルペン類等の 1 種以上を添加することもできる。

また、一般式(1)で表される繰返し単位あるいは一般式(2)で表される繰返し単位を与える単量体の重合は、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合、乳化重合等の適宜の重合形態で実施することができるが、非環式(ヒドロキシ)エーテル類、環式エーテル類、エステル類、ラクトン類、ケトン類、アミド類等の、重合体(A)あるいは重合体(A')に対する溶媒中で実施することが好ましい。

aniline, vinyl pyridine, N- vinyl;ep of aforementioned unsaturated carboxylic acid-caprolactam, N- vinyl pyrrolidone, N- vinyl imidazole, N- vinyl carbazole or other polymerizable double bond part of other monomer can list unit which the cision is done.

one, two or more kinds it can exist these other repeat unit.

polymer (A ) and it can produce polymer (A' ), by polymerizing the monomer which gives repeat unit which is displayed with respectiveaforementioned General Formula (1) or repeat unit which is displayed with theaforementioned General Formula (2), with monomer which gives aforementionedother repeat unit, with for example radical polymerization, thermal polymerization, anionic polymerization, living anionic polymerization or other various polymerization method from when, but radical polymerization and thermal polymerization are desirable.

for example benzoyl peroxide, lauroyl peroxide or other peroxide; azobisisobutyronitrile, azobisisovaleronitrile, azobis isocapronitrile or other azo compound; peroxide and amines, mercaptans, sulfinic acid and the;al -hydroxy carbonyl compound, L-al コ ruby acid, hydrazine (derivative ) and the redox catalyst etc which consists of urea (derivative ) or other reductant can be listed as the polymerization initiator in aforementioned radical polymerization.

In addition chain transfer agent, for example carbon tetrachloride, chloroform or other halogenated hydrocarbons; octyl mercaptan, dodecyl mercaptan, hexadecyl mercaptan or other mercaptans; dimethyl xanthogen disulfide, diethyl xanthogen disulfide or other xanthogen G sulfides; tetramethyl thiuram monosulfide, tetraethyl thiuram disulfide or other thiuram sulfide; it is possible also from when in caseof aforementioned radical polymerization or thermal polymerization, to add dipentene, terpinolene or other terpene or other one kind or more.

In addition, it can execute polymerization of monomer whichgives repeat unit which is displayed with General Formula (1) or repeat unit which is displayed with General Formula (2), with bulk polymerization, solution polymerization, suspension polymerization, bulk-suspension polymerization, emulsion polymerization or other appropriate polymerization morphology, but, acyclic (hydroxy) ethers, cyclic ethers, esters, lactone, ketones, amides or other, polymer (A ) or it executes in the solvent for polymer (A') depends on it is desirable.

重合体(A)および重合体(A')のポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、組成物[I]、組成物[II]および組成物[III]の塗布性や、これらの組成物から形成されるレジストの感度、解像度、現像性、耐熱性等の特性を考慮して適宜選定されるが、好ましくは 3,000~60,000、さらに好ましくは 4,000~50,000、特に好ましくは 5,000~40,000 である。

Mw が 3,000 未満では、レジストとしての塗布性、耐熱性等が低下する傾向があり、また 60,000 を超えると、レジストとしての感度、解像度、現像性等が低下する傾向がある。

さらに、重合体(A)および重合体(A')の Mw とポリスチレン換算数平均分子量(以下、「Mn」という。)との比(Mw/Mn)は、レジストとしての感度、解像度、現像性、耐熱性等の特性上、1~5 が好ましく、さらに好ましくは 2~4 である。

組成物[I]、組成物[II]および組成物[III]においては、重合体(A)あるいは重合体(A')として、Mw および/または Mw/Mn が異なる 2 種以上の重合体成分の混合物を使用することもできる。

このような場合も少なくとも、混合物中に含まれる各重合体成分の Mw が 3,000~60,000 の範囲内にあり、Mw/Mn が 1~5 の範囲内にあることが好ましい。

また、組成物[I] および組成物[II]における重合体(A)として、前記一般式(1)で表される繰返し単位および/または他の繰返し単位が異なる 2 種以上の重合体を併用することができ、組成物[III]における重合体(A')として、前記一般式(2)で表される繰返し単位および/または他の繰返し単位が異なる 2 種以上の重合体を併用することができる。

さらに所望により、組成物[I] および組成物[II]において、重合体(A)の一部を重合体(A')で置き換えることもでき、また組成物[III]において、重合体(A')の一部を重合体(A)で置き換えることもできる。

【0014】

酸発生剤(B)

組成物[I]、組成物[II]および組成物[III]において使用される酸発生剤(B)としては、例えば特開昭 60-115932 号公報、特開昭 60-37549 号公報、特開昭 60-52845 号公報、特開昭 63-292128 号公報、特開平 1-293339 号公報等に開示され

for polymer (A') densely it is desirable.

polymer (A) and average molecular weight based on polystyrene (Below, "Mw" with you say.) of polymer (A') is selected, composition [I], composition [II] and considering sensitivity, resolution, developing behavior, heat resistance or other characteristic of resist which is formed from coating property and these composition of composition [III], appropriately, but preferably 3,000~60,000, furthermore it is a preferably 4,000~50,000, particularly preferably 5,000~40,000.

Mw under 3,000, etc decreases, is a tendency where coating property, heat resistance as resist in addition when it exceeds 60,000, etc decreases is a tendency where sensitivity, resolution, developing behavior as resist.

Furthermore, polymer (A) and Mw of polymer (A') and number average molecular weight based on polystyrene (Below, "Mn" with you say.) with as for ratio (Mw/Mn), on sensitivity, resolution, developing behavior, heat resistance or other characteristic as resist, 1 - 5 is desirable, furthermore it is a preferably 2~4.

composition [I], composition [II] and regarding composition [III], it can also use blend of polymer component of 2 kinds or more where Mw and/or Mw/Mn differs polymer (A) or polymer (A') as.

In this kind of case at least, Mw of each polymer component which is included in blend is inside range of 3,000 - 60,000, Mw/Mn is inside range 1 - 5, it is desirable densely.

In addition, composition [I] and polymer of 2 kinds or more where repeat unit and/or other repeat unit which is displayed with aforementioned polymer which jointly uses polymer of 2 kinds or more where repeat unit and/or other repeat unit which is displayed with aforementioned General Formula (1) polymer in composition [II] (A) as, differs it to be possible, in composition [III] densely (A') as, General Formula (2) differs can be jointly used.

Furthermore it is possible also, to replace portion of polymer (A) with polymer (A'), with desire, composition [I] and in composition [II], it is possible also to replace portion of polymer (A') with the polymer (A), in addition in composition [III].

【0014】

acid generator (B)

1 onium salt compound, 2 halogen containing compound, 3 sulfone compound, 4 sulfonic acid ester compound, 5 quinone diazide compound, 6 sulfonimide chemical compound and 7 diazomethane compound etc which are disclosed in the for example Japan Unexamined Patent

ている 1 オニウム塩化合物、2 ハロゲン含有化合物、3 スルホン化合物、4 スルホン酸エステル化合物、5 キノンジアジド化合物、6 スルホンイミド化合物、7 ジアゾメタン化合物等を挙げることができる。

これらの酸発生剤(B)の例を、以下に示す。

#### 1 オニウム塩化合物

オニウム塩化合物としては、例えばヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。

オニウム塩化合物の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、(ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート等を挙げることができる。

#### 2 ハロゲン含有化合物

ハロゲン含有化合物としては、例えばハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等を挙げることができる。

ハロゲン含有化合物の具体例としては、フェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、メトキシフェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、ナフチル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等の(ポリ)トリクロロメチル-s-トリアジン誘導体や、1,1-ビス(4-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタン等を挙げることができる。

#### 3 スルホン化合物

スルホン化合物としては、例えば $\beta$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホニルスルホン、これらの $\alpha$ -ジアゾ化合物等を挙げることができる。

スルホン化合物の具体例としては、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン、4-トリスフェナシルスルホン等を挙げることができる。

#### 4 スルホン酸エステル化合物

スルホン酸エステル化合物としては、例えばアルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、

Publication Showa 60-115932 disclosure、Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-37549 disclosure、Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-52845 disclosure、Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-292128 disclosure、Japan Unexamined Patent Publication Hei 1-293339 disclosure etc acid generator which is used composition [I ], composition [II ] and in composition [III ] (B ) as, can be listed.

Example of these acid generator (B ), is shown below.

#### 1 onium salt compound

As onium salt compound, for example iodonium salt、sulfonium salt、phosphonium salt、diazonium salt and ammonium salt、pyridinium salt etc can be listed.

As embodiment of onium salt compound, diphenyl iodonium triflate、diphenyl iodonium pyrene sulfonate、diphenyl iodonium dodecylbenzene sulfonate、triphenyl sulfonium triflate、triphenyl sulfonium hexafluoroantimonate、diphenyl iodonium hexafluoroantimonate、triphenyl sulfonium naphthalene sulfonate、(hydroxyphenyl ) benzyl methyl sulfonium toluene sulfonate etc can be listed.

#### 2 halogen containing compound

As halogen containing compound, for example haloalkyl group-containing hydrocarbon compound、haloalkyl group-containing heterocyclic compound etc can be listed.

As embodiment of halogen containing compound, phenyl-bis (trichloromethyl ) -s-triazine、methoxyphenyl-bis (trichloromethyl ) -s-triazine、naphthyl-bis (trichloromethyl ) -s-triazine or other the(poly ) trichloromethyl-s-triazine derivative and, 1 and 1 -bis (4 -chlorophenyl ) - 2, 2 and 2 -trichloroethane etc can be listed.

#### 3 sulfone compound

As sulfone compound, for example;be -keto sulfone、the;be -sulfonyl sulfone、these;al -diazo compound etc can be listed.

As embodiment of sulfone compound, phenacyl phenyl sulfone、mesityl phenacyl sulfone、bis (phenyl sulfonyl ) methane、4- tris phenacyl sulfone etc can be listed.

#### 4 sulfonic acid ester compound

As sulfonic acid ester compound, for example alkyl sulfonic acid ester、haloalkyl sulfonic acid ester、aryl sulfonic acid ester、imino sulfonate etc can be listed.

イミノスルホネート等を挙げることができる。

スルホン酸エステル化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリストリフレート、ピロガロールメタンスルホン酸トリエステル、ニトロベンジル-9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート等を挙げることができ、特にピロガロールメタンスルホン酸トリエステルが好ましい。

【0015】

#### 5 キノンジアジド化合物

キノンジアジド化合物としては、例えばポリヒドロキシ化合物の1,2-キノンジアジドスルホン酸エステル化合物、ジアゾベンゾキノノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物等を挙げることができる。

キノンジアジド化合物の例としては、1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホニル基、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基、1,2-ナフトキノンジアジド-6-スルホニル基等の1,2-キノンジアジドスルホニル基を有する化合物等を挙げることができ、特に1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基および/または1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基を有する化合物等が好ましい。

このようなキノンジアジド化合物の具体例としては、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',3,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、3'-メトキシ-2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',3,4,4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2,2',3,4,6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2,3,3',4,4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、2,3',4,4',5',6'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン等の(ポリ)ヒドロキシフェニルアリアルケトンの1,2-キノンジアジドスルホン酸エステル類;ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)プロパン等のビス[(ポリ)ヒドロキシフェニル]アルカンの1,2-キノンジアジドスルホン酸エステル類;4,4'-ジヒドロキシトリフェニルメタン、4,4',4"-トリヒドロキシトリフェニルメタン、2,2',5,5'-テトラメチル-2",4,4'-トリヒドロキシトリフェニルメタン、3,3',5,5'-テトラメチル-2",4,4'-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4,4',5,5'-テトラメチル-2,2',2"-トリヒドロキシトリフェニルメタン、2,2',5,5'-テトラメチル-4,4',4"-トリヒドロキシトリフェニルメタン、

ester, imino sulfonate etc can be listed.

As embodiment of sulfonic acid ester compound, benzoins tosylate, pyrogallol tris triflate, pyrogallol methane sulfonic acid triester, nitrobenzyl-9,10-diethoxy anthracene-2- sulfonate etc is listed, it is possible densely, especially pyrogallol methane sulfonic acid triester is desirable.

【0015】

#### 5 quinone diazide compound

As quinone diazide compound, 1 and 2 -quinonediazidosulfonic acid ester compound, diazo benzoquinone compound, diazo naphthoquinone compound etc of for example polyhydroxy compound can be listed.

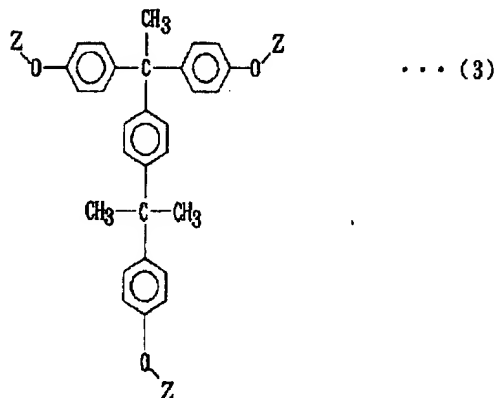
As example of quinone diazide compound, 1 and 2 -benzoquinone G azide - compound etc which it possesses 4 -sulfonyl group, 1, 2- naphthoquinone diazide-4- sulfonyl group, 1, 2- naphthoquinone diazide-5-sulfonyl group, 1, 2- naphthoquinone diazide-6-sulfonyl group or other 1, 2- quinone diazide sulfonyl group is listed, it is possible densely, especially compound etc which it possesses 1 and 2 -naphthoquinone diazide-4- sulfonyl group and/or 1, 2- naphthoquinone diazide-5-sulfonyl group is desirable.

As embodiment of this kind of quinone diazide compound, 2, 3 and 4 -trihydroxy benzophenone, 2,4,6-trihydroxy benzophenone, 2,3,4, 4'-tetrahydroxy benzophenone, 2, 2', 3, 4- tetrahydroxy benzophenone, 3'-methoxy-2,3,4, 4'-tetrahydroxy benzophenone, 2, 2', 4, 4'-tetrahydroxy benzophenone, 2, 2', 3, 4, 4'-pentahydroxy benzophenone, 2, 2', 3, 4, 6'-pentahydroxy benzophenone, 2, 3, 3', 4, 4', 5'-hexahydroxybenzophenone, 2, 3, 3', 4, 4', 5', 6'-hexahydroxybenzophenone or other 1 and 2 -quinonediazidosulfonic acid esters; bis 1 and 2 -quinonediazidosulfonic acid esters; 4, 4'-dihydroxy triphenylmethane, 4, 4', 4'-trihydroxy triphenylmethane, 2, 2', 5, 5'-tetramethyl-2", 4, 4'-trihydroxy triphenylmethane, 3, 3', 5, 5'-tetramethyl-2", 4, 4'-trihydroxy triphenylmethane, 4, 4', 5, 5'-tetramethyl-2, 2', 5, 5'-trihydroxy triphenylmethane, 2, 2', 5, 5'-tetramethyl-4, 4', 4'-trihydroxy triphenylmethane, 1, 1, 1- tris (4 -hydroxyphenyl ) ethane, 1, 1- bis of (4 -hydroxyphenyl ) methane, bis (2 and 4 -dihydroxy phenyl) methane, bis (2, 3 and 4 -trihydroxy phenyl) methane, 2, 2- bis (4 -hydroxyphenyl ) propane, 2, 2- bis (2 and 4 -dihydroxy phenyl) propane, 2, 2- bis (2, 3 and 4 -trihydroxy phenyl) propane or other bis [(poly)

1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-{1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル}フェニル]エタン、1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン等の(ポリ)ヒドロキシトリフェニルアルカンの 1,2-キノンジアジドスルホン酸エステル類;2,4,4-トリメチル-2',4',7-トリヒドロキシ-2-フェニルフラバン、2,4,4-トリメチル-2',4',5',6,7-ペンタヒドロキシ-2-フェニルフラバン等の(ポリ)ヒドロキシフェニルフラバンの 1,2-キノンジアジドスルホン酸エステル類等を挙げることができる。これらのキノンジアジド化合物のうち、好ましい化合物は、下記構造式(3)で表される、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-{1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル}フェニル]エタンの 1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルである。]]

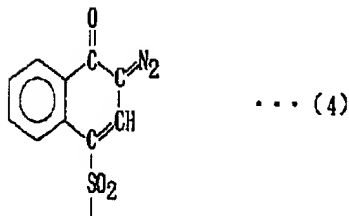
[0016]

【化 3】



[ここで、Z は水素原子または式(4)]

【化 4】



で表される置換基を示す。

]

構造式(3)において、Z が式(4)で表される置換基

hydroxyphenyl ] alkane of (poly ) hydroxyphenyl aryl ketone (4 -hydroxyphenyl ) - 1 -phenylethane, 1, 1- bis (4 -hydroxyphenyl ) - 1 - [4 - 1 and 2 -quinonediazidosulfonic acid esters;2,4, 4- trimethyl-2', 4', 7-trihydroxy -2- phenyl flavin, 2,4, 4- trimethyl-2', 4', 5', 6,7-pentahydroxy -2- phenyl flavin or other (poly ) hydroxyphenyl flavin of {1 - (4 -hydroxyphenyl ) - 1 -methylethyl } phenyl]ethane, 1,1, 3- tris (2 and 5 -dimethyl-4- hydroxyphenyl ) propane, 1,1, 3- tris (2 and 5 -dimethyl-4- hydroxyphenyl ) butane, 1,3, 3- tris (4 -hydroxyphenyl ) butane or other (poly ) hydroxy triphenyl alkane 1 and 2 -quinonediazidosulfonic acid esters etc can be listed. Among these quinone diazide compound, desirable compound is displayed with thebelow-mentioned structural formula (3), 1 and 1-bis (4 -hydroxyphenyl ) - 1 - [4 - {1 - (4 -hydroxyphenyl ) - 1 -methylethyl } phenyl]ethane 1 and 2 -naphthoquinone diazide-4- sulfonic acid ester is. ]]

[0016]

[Chemical Formula 3]

{Here, as for Z hydrogen atom or Formula (4)}

[Chemical Formula 4]

So substituent which is displayed is shown.

)

In structural formula (3), Z being Formula (4), ratio which is a

である割合は、Z の平均 75~95%が該置換基であり、特に平均 85%であることが好ましい。

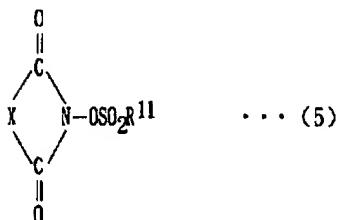
【0017】

#### 6 スルホンイミド化合物

スルホンイミド化合物としては、例えば下記構造式(5)で表される化合物を挙げることができる。

【0018】

【化 5】



【0019】

(ここで、X はアルキレン基、アリーレン基、アルコキシレン基等の 2 価の基を示し、R<sup>11</sup> はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の 1 価の基を示す。)

このようなスルホンイミド化合物の具体例としては、

N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、

N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、

N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、

N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ-[2,2,1]-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、

N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ-[2,2,1]-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、

N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ-[2,2,1]-ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)ビスクロ-[2,2,1]-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(カンファニルスルホニルオ

substituent which is displayed, average of Z 75 - 95% being the said substituent, especially is average 85%, it is desirable densely.

[0017]

#### 6 sulfonimide chemical compounds

As sulfonimide chemical compound, compound which is displayed with the for example below-mentioned structural formula (5) can be listed.

[0018]

[Chemical Formula 5]

[0019]

(Here, X shows alkylene group, arylene group, alkoxylyene group or other bivalent group, R<sup>11</sup> alkyl group, aryl group, halogen substituted alkyl group, shows halogen substituted aryl basic or other monovalent group.)

As embodiment of this kind of sulfonimide chemical compound,

N- (trifluoromethyl sulfonyloxy) succinimide、

N- (trifluoromethyl sulfonyloxy) phthalimide、

N- (trifluoromethyl sulfonyloxy) biphenyl マレ imido、

N- (trifluoromethyl sulfonyloxy) bicyclo- [2, 2 and 1] -hepto-5-en-2, 3- dicarboxy ミド、

N- (trifluoromethyl sulfonyloxy) - 7 -oxa ビシ claw [2, 2 and 1] -hepto-5-en-2, 3- dicarboxy ミド、

N- (trifluoromethyl sulfonyloxy) bicyclo- [2, 2 and 1] -heptane-5,6-oxy-2, 3- dicarboxy ミド and N- (trifluoromethyl sulfonyloxy) naphthyl imide、 N- (camphor Ni jp11 sulfonyloxy) succinimide、 N- (camphor Ni jp11 sulfonyloxy) phthalimide、 N- (camphor Ni jp11 sulfonyloxy) biphenyl マレ imido、 N- (camphor Ni jp11 sulfonyloxy) bicyclo- [2, 2 and 1] -hepto-5-en-2, 3- dicarboxy ミド and N- (camphor Ni jp11 sulfonyloxy) - 7-oxa ビシ claw [2, 2 and 1] -hepto-5-en-2, 3- dicarboxy ミド



キシ)-7-オキサビシクロ-[2,2,1]-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)ビシクロ-[2,2,1]-ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビシクロ-[2,2,1]-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ-[2,2,1]-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビシクロ-[2,2,1]-ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビシクロ-[2,2,1]-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ-[2,2,1]-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビシクロ-[2,2,1]-ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド等を挙げることができる。

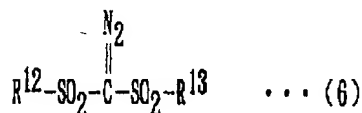
【0020】

## 7 ジアゾメタン化合物

ジアゾメタン化合物としては、例えば下記構造式(6)で表される化合物を挙げることができる。

【0021】

【化 6】



【0022】

(ここで、 $R^{12}$  および  $R^{13}$  は相互に同一でも異なってもよく、アルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。)

このようなジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン

and N-(camphor Ni jp11 sulfonyloxy) bicyclo-[2, 2 and 1]-heptane-5,6-oxy-2, 3- dicarboxy ミド and N-(camphor Ni jp11 sulfonyloxy) naphthyl imide、N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) succinimide、N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) phthalimide、N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) biphenyl マレ imido、N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) bicyclo-[2, 2 and 1]-hepto-5-en-2, 3-dicarboxy ミド、N-(4-methylphenyl sulfonyloxy)-7-oxa ビシ claw [2, 2 and 1]-hepto-5-en-2, 3- dicarboxy ミド and the N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) bicyclo-[2, 2 and 1]-heptane-5,6-oxy-2, 3- dicarboxy ミド and N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) naphthyl imide、N-(2-trifluoromethyl phenyl sulfonyloxy) succinimide、N-(2-trifluoromethyl phenyl sulfonyloxy) phthalimide、N-(2-trifluoromethyl phenyl sulfonyloxy) biphenyl マレ imido、N-(2-trifluoromethyl phenyl sulfonyloxy) bicyclo-[2, 2 and 1]-hepto-5-en-2, 3- dicarboxy ミド and N-(2-trifluoromethyl phenyl sulfonyloxy)-7-oxa ビシ claw [2, 2 and 1]-hepto-5-en-2, 3- dicarboxy ミド and the N-(2-trifluoromethyl phenyl sulfonyloxy) bicyclo-[2, 2 and 1]-heptane-5,6-oxy-2, 3- dicarboxy ミド and N-(2-trifluoromethyl phenyl sulfonyloxy) naphthyl imide etc can belisted.

【0020】

## 7 diazomethane compound

As diazomethane compound, compound which is displayed with for example below-mentioned structural formula (6) can be listed.

【0021】

【Chemical Formula 6】

【0022】

(Here,  $R^{12}$  and  $R^{13}$  identical or different, alkyl group, aryl group, halogen substituted alkyl group, show halogen substituted aryl basic or other monovalent group mutually. )

As embodiment of this kind of diazomethane compound, bis (trifluoromethyl sulfonyl) diazomethane, bis (cyclohexyl sulfonyl) diazomethane, bis (phenyl sulfonyl)

ン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン等を挙げることができる。

前記酸発生剤(B)のうち、好ましい化合物は、1オニウム塩化合物、4スルホン酸エステル化合物、6スルホンイミド化合物および7ジアゾメタン化合物であり、特にトリフェニルスルホニウムトリフレート、ピロガロールメタンスルホン酸トリエステル、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ-[2,2,1]-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)ビスクロ-[2,2,1]-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン等が好ましい。

組成物[I]、組成物[II]および組成物[III]において、酸発生剤(B)は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

酸発生剤(B)の使用量は、各酸発生剤の種類に応じて適宜選定されるが、重合体(A)あるいは重合体(A')100重量部当たり、好ましくは0.05~20重量部であり、特に好ましくは0.1~15重量部である。

酸発生剤(B)の使用量が0.05重量部未満では、露光により発生した酸の触媒作用による化学反応を有効に生起させることが困難となるおそれがあり、また20重量部を超えると、組成物を塗布する際に塗布むらが生じたり、現像時にスカム等を発生するおそれがある。

[0023]

アルカリ可溶性樹脂(C)

組成物[II]および組成物[III]において使用されるアルカリ可溶性樹脂(C)は、アルカリ現像液と親和性を示す官能基、例えばフェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基を1種以上有する、アルカリ現像液に可溶な樹脂である。

このようなアルカリ可溶性樹脂(C)を使用することにより、レジスト被膜のアルカリ現像液への溶解速度の制御がより容易となる結果、現像性をさらに向上させることができる。

アルカリ可溶性樹脂(C)は、アルカリ現像液に可溶である限り特に限定されるものではないが、好ましいアルカリ可溶性樹脂(C)としては、例え

diazomethane、bis(p-toluene sulfonyl) diazomethane、methyl sulfonyl-p-toluene sulfonyl diazomethane、1-cyclohexyl sulfonyl-1-(1 and 1-dimethyl ethyl sulfonyl) diazomethane、bis(1 and 1-dimethyl ethyl sulfonyl) diazomethane etc can be listed.

Among aforementioned acid generator (B), as for desirable compound, with 1 onium salt compound, 4 sulfonic acid ester compound, 6 sulfonimide chemical compound and 7 diazomethane compound, especially triphenyl sulfonium triflate, pyrogallol methane sulfonic acid triester, N-(trifluoromethyl.sulfonyloxy) bicyclo-[2, 2 and 1]-hepto-5-en-2, 3- dicarboxy ミド and N-(camphor Ni jp11 sulfonyloxy) bicyclo-[2, 2 and 1]-hepto-5-en-2, 3- dicarboxy ミド and the bis (cyclohexyl sulfonyl) diazomethane etc are desirable.

composition [I], composition [II] and in composition [III], mixing alone or 2 kinds or more, you can use acid generator (B).

amount used of acid generator (B) is selected appropriately according to the types of each acid generator, but polymer (A) or with polymer (A') per 100 parts by weight, preferably 0.05~20 parts by weight, it is a particularly preferably 0.1~15 parts by weight.

amount used of acid generator (B) under 0.05 parts by weight, chemical reaction occurs effectively with catalysis of acid which occurs due to exposure a possibility of becoming difficult densely to be, in addition when it exceeds 20 parts by weight, when coating fabric doing composition, there is a possibility coating fabric unevenness occurring, generating scum etc when developing.

[0023]

alkali soluble resin (C)

alkali development liquid and functional group、for example phenolic hydroxy group、carboxyl group or other acidic functional group which shows affinity one kind or more it possesses alkali soluble resin (C) which is used composition [II] and in composition [III], it is a soluble resin in alkali development liquid.

Result and developing behavior where control of dissolution rate to alkali development liquid of resist coating becomes easier by using this kind of alkali soluble resin (C), furthermore it can improve.

If alkali soluble resin (C) is soluble in alkali development liquid, it is not something which especially is limited. Desirable alkali soluble resin (C) as, for example

ばヒドロキシスチレン、ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン、ビニル安息香酸、カルボキシメチルスチレン、カルボキシメトキシスチレン、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、ケイ皮酸等の酸性官能基を有する少なくとも 1 種の単量体の重合性二重結合部分が開裂した繰返し単位を含有する付加重合系樹脂や、ノボラック樹脂に代表される酸性官能基を有する縮合系繰返し単位を含有する重縮合系樹脂等を挙げることができる。

付加重合系樹脂からなるアルカリ可溶性樹脂(C)は、前記酸性官能基を有する単量体の重合性二重結合部分が開裂した繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、1 種以上の他の繰返し単位をさらに有することもできる。

このような他の繰返し単位としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、無水マレイン酸、(メタ)アクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマルニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル、(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド、ビニルアニリン、ビニルピリジン、N-ビニル- $\epsilon$ -カプロラクタム、N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾール等の単量体の重合性二重結合部分が開裂した繰返し単位を挙げることができる。

これらの付加重合系樹脂のうち、レジスト被膜としたときの放射線の透過性が高く、またドライエッチング耐性にも優れるという観点から、特にポリ(ヒドロキシスチレン)およびヒドロキシスチレン-スチレン共重合体が好ましい。

前記付加重合系樹脂からなるアルカリ可溶性樹脂(C)は、例えば酸性官能基を有する 1 種以上の単量体を、場合により 1 種以上の前記他の単量体とともに、(共)重合することにより製造することができる。

また、酸性官能基が保護された単量体、例えばヒドロキシスチレンのフェノール性水酸基が *t*-ブチル基、アセチル基、*t*-ブトキシカルボニル基、トリアルキルシリル基等の保護基で保護された単量体の 1 種以上を、場合により前記他の単量体とともに、(共)重合したのち、(共)重合体中の保護された基を、例えば加水分解によって、酸性官能基に変換することにより製造することができる。

hydroxystyrene, hydroxy- $\alpha$ -methylstyrene, vinyl benzoic acid, carboxymethyl polymerizable double bond part of the monomer of at least 1 kind which possesses styrene and carboxy methoxy styrene, (meth) acrylic acid, crotonic acid, maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, citraconic acid, mesaconic acid, cinnamic acid or other acidic functional group can list addition polymerization resin which contains repeat unit which cision is done and condensation resin etc which contains condensed repeat unit which possesses the acidic functional group which is represented in novolak resin.

As for alkali soluble resin (C) which consists of addition polymerization resin, polymerizable double bond part of monomer which possesses aforementioned acidic functional group may be constituted from only repeat unit which cision is done, but if the resin which is formed is soluble in alkali development liquid, with, it is possible also furthermore to possess other repeat unit of one kind or more.

As this kind of other repeat unit, for example styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, vinyl toluene, maleic anhydride, (meth) acrylonitrile, crotonitrile, maleonitrile, fumaronitrile, methacronitrile, citracon nitrile, itacon nitrile, (meth) acrylamide, crotonamide, maleic amide, formal amide, methacron amide, citracon amide, itaconamide, vinyl aniline, vinyl pyridine, N-vinyl- $\epsilon$ -caprolactam, N-vinyl pyrrolidone, N-vinyl imidazole or other monomer polymerizable double bond part can list repeat unit which cision is done.

When among these addition polymerization resin, making resist coating, permeability of radiation is high, from viewpoint that, especially poly (hydroxystyrene) and hydroxystyrene-styrene copolymer is desirable in addition is superior even in dry etching resistance.

It can produce alkali soluble resin (C) which consists of aforementioned addition polymerization resin, monomer of one kind or more which possesses for example acidic functional group, with the aforementioned other monomer of one kind or more, by (co) polymerization doing from when.

In addition, one kind or more of monomer where phenolic hydroxy group of monomer, for example hydroxystyrene where acidic functional group is protected is protected with *t*-butyl group, acetyl group, *t*-butoxycarbonyl group, trialkyl silyl group or other protecting group, with the aforementioned other monomer, (co) polymerization after doing, basis whereinside of (co) polymer is protected, with for example hydrolysis, can be produced from when by converting to acidic functional group.

前記(共)重合は、単量体や重合媒体の種類等に応じて、ラジカル重合、熱重合、イオン重合等により、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合、乳化重合等の適宜の重合形態で実施することができる。

さらに、重縮合系樹脂からなるアルカリ可溶性樹脂(C)は、酸性官能基を含有する重縮合系繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、他の繰返し単位をさらに有することもできる。

このような重縮合系樹脂は、例えば 1 種以上のフェノール類と 1 種以上のアルデヒド類とを、場合により他の重縮合系繰返し単位を形成する重縮合成分とともに、酸性触媒の存在下、水媒質中または水と親水性溶媒との混合媒質中で(共)重縮合することによって製造することができる。

前記フェノール類としては、例えば o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール等を挙げることができ、また前記アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド等を挙げることができる。

アルカリ可溶性樹脂(C)中における前記酸性官能基を有する繰返し単位の含有率は、場合により含有される他の繰返し単位の種類により一概に規定できないが、通常、15~100 モル%、好ましくは 20~100 モル%である。

特にヒドロキシスチレン-スチレン共重合体における共重合割合は、ヒドロキシスチレンに由来する繰返し単位 100 個当たり、スチレンに由来する繰返し単位が、通常、100 個以下、好ましくは 30 以下である。

この場合、スチレンに由来する繰返し単位が 100 個を超えると、レジストとしての解像度が低下する傾向がある。

アルカリ可溶性樹脂(C)の  $M_w$  は、組成物[II]および組成物[III]の用途や所望の特性に応じて一概には規定できないが、通常、1,000~150,000、好ましくは 3,000~100,000 である。

It can execute aforementioned (co) polymerization, with bulk polymerization, solution polymerization, suspension polymerization, bulk-suspension polymerization, emulsion polymerization or other appropriate polymerization morphology according to monomer and types etc of polymerization medium, with the radical polymerization, thermal polymerization, ionic polymerization etc.

Furthermore, alkali soluble resin (C) which consists of condensation resin may be constituted from only condensation polymerization repeat unit which contains acidic functional group, but if resin which is formed is soluble in alkali development liquid, with it, it is possible also furthermore to possess other repeat unit.

This kind of condensation resin, from when with condensation polymerization component which can form other condensation polymerization repeat unit, under existing of acid catalyst, (co) condensation polymerization does phenols of for example one kind or more and aldehydes of one kind or more, in or water and hydrophilic solvent aqueous medium in mixed medium, it can produce with densely.

As aforementioned phenols, for example o-cresol, m-cresol, p-cresol, 2, 3- xyleneol, 2, 4- xyleneol, 2,5-xyleneol, 3, 4- xyleneol, 3,5-xyleneol, 2,3,5-trimethyl phenol, 3,4,5-trimethyl phenol etc is listed, it is possible densely, it can list for example formaldehyde, trioxane, paraformaldehyde, benzaldehyde, acetaldehyde, propyl aldehyde, phenyl acetaldehyde etc in addition as aforementioned aldehydes.

content of repeat unit which possesses aforementioned acidic functional group in in alkali soluble resin (C) rule is not possible unconditionally with types of other repeat unit which is contained from when. Usually, they are 15 - 100 mole %, preferably 20~100 mole %.

Especially, as for copolymerization ratio in hydroxystyrene-styrene copolymer, repeat unit 100 which derives in hydroxystyrene per, repeat unit which derives in styrene, usually, is 100 or less, preferably 30 or below.

In this case, when repeat unit which derives in styrene exceeds 100, decreases there is a tendency where resolution as resist.

$M_w$  of alkali soluble resin (C) rule is not possible unconditionally composition [II] and according to application of composition [III] and desired characteristic. Usually, 1,000 - 150,000, it is a preferably 3,000~100,000.

特にアルカリ可溶性樹脂(C)としてポリ(ヒドロキシスチレン)を使用する場合、その Mw は、重合体(A)あるいは重合体(A')との相溶性およびレジストとしての現像性の観点から、3,000~60,000 が好ましく、特に 4,000~40,000 が好ましい。

また、アルカリ可溶性樹脂(C)としてヒドロキシスチレン-スチレン共重合体を使用する場合、その Mw は、重合体(A)あるいは重合体(A')との相溶性およびレジストとしての現像性の観点から、2,000~50,000 が好ましく、特に 4,000~40,000 が好ましい。

アルカリ可溶性樹脂(C)は、主鎖および/または側鎖に炭素-炭素不飽和結合を有する場合、水素添加して使用することもできる。

この場合の水素添加率は、炭素-炭素不飽和結合の、通常、70%以下、好ましくは 50%以下、さらに好ましくは 40%以下である。

この場合、水素添加率が 70%を超えると、アルカリ可溶性樹脂(C)のアルカリ現像液に対する溶解性が低下する傾向がある。

なお、水素添加ポリ(ヒドロキシスチレン)としては、丸善石油化学(株)から市販されているものを使用することもできる。

組成物[II]および組成物[III]において、アルカリ可溶性樹脂(C)は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができ、その種類や組合せは、重合体(A)あるいは重合体(A')のアルカリ現像液に対する溶解性、アルカリ現像条件等に応じて適宜選択される。

組成物[II]および組成物[III]におけるアルカリ可溶性樹脂(C)の使用量は、重合体(A)あるいは重合体(A')のアルカリ現像液に対する溶解性、アルカリ現像条件等に応じて適宜選択されるが、重合体(A)あるいは重合体(A')100 重量部当たり、通常、0.1~1000 重量部、好ましくは 0.5~500 重量部である。

特にアルカリ可溶性樹脂(C)としてポリ(ヒドロキシスチレン)および/またはその水素添加物を使用する場合、それらの使用量は Mw にもよるが、重合体(A)あるいは重合体(A')100 重量部当たり、通常、0.5~500 重量部、好ましくは 1.0~300 重量部である。

ポリ(ヒドロキシスチレン)および/またはその水素添加物の使用量が 0.5 重量部未満では、レジストのアルカリ現像液への溶解速度に対する制御効果が小さくなり、現像性が必ずしも十分改善されないおそれがあり、また 500 重量部を超えると、レジストのアルカリ現像液に対する溶解速度

Especially, when poly (hydroxystyrene ) is used alkali soluble resin (C ) as, as for the Mw, from viewpoint of developing behavior polymer (A ) or polymer (A' ) with as compatibility and resist, 3,000 - 60,000 is desirable, especially 4,000 - 40,000 is desirable.

In addition, when hydroxystyrene-styrene copolymer is used alkali soluble resin (C ) as, as for Mw, from viewpoint of developing behavior polymer (A ) or polymer (A' ) with as the compatibility and resist, 2,000 - 50,000 is desirable, especially 4,000 - 40,000 is desirable.

alkali soluble resin (C ) can also use, when it possesses carbon-carbon unsaturated bond in main chain and/or side chain, hydrogenated doing.

hydrogenation ratio in this case, carbon-carbon unsaturated bond, usually, 70% or less, preferably 50 % or less, furthermore is preferably 40 % or less.

In this case, when hydrogenation ratio exceeds 70%, there is a tendency where the solubility for alkali development liquid of alkali soluble resin (C ) decreases.

Furthermore, it can also use those which are marketed from Maruzen Chemical Co. Ltd. (DB 69-108-7498 ) hydrogenated poly (hydroxystyrene ) as.

composition [II ] and in composition [III ], mixing alone or 2 kinds or more, uses alkali soluble resin (C ), densely to be possible, types and combination are selected appropriately polymer (A ) or according to solubility, alkali development condition etc for alkali development liquid of polymer (A' ).

composition [II ] and amount used of alkali soluble resin (C ) in composition [III ] is selected appropriately polymer (A ) or according to solubility, alkali development condition etc for alkali development liquid of polymer (A' ), but polymer (A ) or polymer (A' ) per 100 parts by weight, usually, they are 0.1 - 1000 parts by weight, preferably 0.5~500 parts by weight.

Especially, when hydrogenation product of poly (hydroxystyrene ) and/or is used alkali soluble resin (C ) as, those amount used depend on also Mw, but polymer (A ) or the polymer (A' ) per 100 parts by weight, usually, they are 0.5 - 500 parts by weight, preferably 1.0~300 parts by weight.

amount used of hydrogenation product of poly (hydroxystyrene ) and/or under 0.5 parts by weight, the inhibitory effect for dissolution rate to alkali development liquid of resist becomes small, when there is a possibility developing behavior not being always improved the fully, in addition exceeds 500 parts by weight, dissolution rate for

が高くなりすぎ、レジストとしての解像度が低下する傾向がある。

また、アルカリ可溶性樹脂(C)としてヒドロキシスチレン-スチレン共重合体および/またはその水素添加物を使用する場合、それらの使用量はヒドロキシスチレンおよびスチレンの共重合割合や Mw にもよるが、重合体(A)あるいは重合体(A')100 重量部当たり、通常、0.5~1,000 重量部、好ましくは 1.0~300 重量部である。

ヒドロキシスチレン-スチレン共重合体および/またはその水素添加物の使用量が 0.5 重量部未満では、レジストのアルカリ現像液への溶解速度に対する制御効果が小さくなり、現像性が必ずしも十分改善されないおそれがあり、また 1,000 重量部を超えると、レジストとしての解像度が低下する傾向がある。

【0024】

#### 酸拡散制御剤(D)

組成物[III] において使用される酸拡散制御剤(D)は、露光により酸発生剤(B)から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、未露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用を有するものである。

酸拡散制御剤(D)を使用することにより、パターン形状、特にパターン上層部の底の発生程度、マスク寸法に対する寸法忠実度等をさらに改良することができる。

このような酸拡散制御剤(D)としては、

露光や加熱により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましく、

その具体例としては、アンモニア、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、ジフェニルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピロリドン、ピペリジン、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、チアベンダゾール、ピリジン、2-メチルピリ

alkali development liquid of resist becomes too high, Decreases there is a tendency where resolution as resist.

In addition, when hydrogenation product of hydroxystyrene-styrene copolymer and/or is used alkali soluble resin (C) as, those amount used depend on also copolymerization ratio and Mw of hydroxystyrene and styrene, but polymer (A) or polymer (A') per 100 parts by weight, usually, they are 0.5 - 1,000 parts by weight, preferably 1.0~300 parts by weight.

amount used of hydrogenation product of hydroxystyrene-styrene copolymer and/or under 0.5 parts by weight, inhibitory effect for the dissolution rate to alkali development liquid of resist becomes small, when there is a possibility developing behavior not being always improved fully, in addition exceeds 1,000 parts by weight, decreases there is a tendency where resolution as the resist.

【0024】

#### acid scattering regulator (D)

As for acid scattering regulator (D) which is used in composition [III], scattering phenomena in the resist coating of acid which it occurs from acid generator (B) due to exposure is controlled, it is something which possesses action which controls chemical reaction where with unexposed region is not desirable.

dimensional accuracy etc for extent of occurrence, mask dimension of eaves of pattern, especially pattern top layer by using acid scattering regulator (D), furthermore can be improved.

This kind of acid scattering regulator (D) as,

nitrogen-containing organic compound where basic does not change with exposing and heating is desirable,

As embodiment, ammonia, hexyl amine, heptyl amine, octylamine, nonyl amine, decyl amine, dibutylamine, di pentyl amine, di hexyl amine, di heptyl amine, dioctyl amine, dinonyl amine, di decyl amine, trimethyl amine, triethylamine, tripropyl amine, tributyl amine, the tri pentyl amine, trihexyl amine, tri heptyl amine, trioctyl amine and tri nonyl amine, tridecyl amine, aniline, N-methylaniline, N, N- dimethyl aniline, 2 -methylaniline, 3-methylaniline, 4- methylaniline, 4- nitroaniline, 1- naphthyl amine, 2- naphthyl amine, diphenylamine, ethylenediamine, tetramethylene diamine, hexamethylene diamine, pyrrolidone, piperidine, imidazole, 4- methyl imidazole, 4- methyl -2- phenyl imidazole, thiabendazole, pyridine, 2- methylpyridine, 4- methylpyridine, 2- ethylpyridine, 4- ethylpyridine, 1- methyl-4- phenyl pyridine, 2- (1 -ethyl propyl) pyridine, nicotinic acid amide, dibenzoyl thiamine, four butanoic acid ribo- フ

ジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、ニコチン酸アミド、ジベンゾイルチアミン、四酪酸リボフラミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル]{(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジイル)イミノ}ヘキサメチレン{(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジイル)イミノ}、2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジイル)等を挙げることができる。

これらの酸拡散制御剤(D)は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

組成物[III]における酸拡散制御剤(D)の使用量は、重合体(A')100 重量部当たり、通常、0.001~10 重量部、好ましくは 0.005~5 重量部である。

この場合、酸拡散制御剤(D)の使用量が 0.001 重量部未満では、プロセス条件によっては、パターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがあり、また 10 重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。

なお、組成物[I] および組成物[II]においても、所望により、前記酸拡散制御剤(D)の 1 種以上を配合することができ、それにより、パターン形状、特にパターン上層部の底の発生程度、マスク寸法に対する寸法忠実度等がさらに改良される。

組成物[I] あるいは組成物[II]における酸拡散制御剤(D)の使用量は、重合体(A)100 重量部当たり、通常、10 重量部以下、好ましくは 5 重量部以下である。

この場合、酸拡散制御剤(D)の使用量が 10 重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。

[0025]

lamin, 4, 4'-diamino diphenylmethane, 4, 4'-diamino diphenylether, 4, 4'-diamino benzophenone, 4, 4'-diamino diphenylamine, 2, 2-bis (4-amino phenyl) propane, 2-(3-amino phenyl)-2-(4-amino phenyl) propane, 2-(4-amino phenyl)-2-(3-hydroxyphenyl) propane, 2-(4-amino phenyl)-2-(4-hydroxyphenyl) propane, 1, 4-bis [1-(4-amino phenyl)-1-methylethyl] benzene, 1, 3-bis [1-(4-amino phenyl)-1-methylethyl] benzene, dimethyl succinate-1-(2-hydroxyethyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl piperidine condensation polymer, poly [{6-(1, 1, 3 and 3-tetramethyl butyl) imino-1,3,5-triazine-2, 4-diyl} {(2, 2, 6 and 6-tetramethyl-4-piperidyl) imino} hexamethylene {(2, 2, 6 and 6-tetramethyl-4-piperidyl) imino}], 2-(3 and 5-di-*t*-butyl-4-hydroxy benzyl)-2-*n*-butylmalonic acid bis the(1, 2, 2, 6 and 6-pentamethyl-4-piperidyl) etc can be listed.

Mixing alone or 2 kinds or more, you can use these acid scattering regulator (D).

amount used of acid scattering regulator (D) in composition [III], polymer (A') per 100 parts by weight, usually, is 0.001 - 10 parts by weight, preferably 0.005~5 parts by weight.

In this case, amount used of acid scattering regulator (D) under 0.001 part by weight, with the process condition, is a possibility pattern and dimensional accuracy decreasing, in addition when it exceeds 10 parts by weight, is a tendency where developing behavior of the sensitivity and exposed part as resist decreases.

Furthermore, composition [I] and regarding composition [II], one kind or more of the aforementioned acid scattering regulator (D) is combined with desire, densely to be possible, dimensional accuracy etc for extent of occurrence, mask dimension of eaves of pattern, especially pattern top layer with that, furthermore is improved.

composition [I] or amount used of acid scattering regulator (D) in composition [II], polymer (A) per 100 parts by weight, usually, is 10 parts by weight or less, preferably 5 parts by weight or less.

In this case, when amount used of acid scattering regulator (D) exceeds 10 parts by weight, there is a tendency where developing behavior of sensitivity and exposed part as resist decreases.

[0025]

さらに、組成物[I]、組成物[II]および組成物[III]においては、必要に応じて、溶解制御剤、界面活性剤、増感剤等を配合することができる。

#### 溶解制御剤

溶解制御剤は、組成物[I]、組成物[II]および組成物[III]のアルカリ溶解性を制御する性質を有し、酸の存在下で分解、例えば加水分解されて、そのアルカリ溶解性を制御する性質が変化する酸感応性物質である。

より具体的には、各組成物のアルカリ溶解性を制御することができる酸分解性基を有する化合物であり、酸の存在下で酸分解性基が分解されて、酸性官能基へと解裂し、その結果各組成物に対するアルカリ溶解性制御効果を低下もしくは消失する作用を発現するか、または各組成物のアルカリ溶解性を促進させる作用を発現する化合物である。

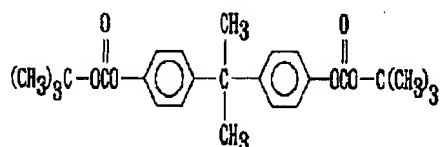
このような溶解制御剤としては、例えばフェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基の水素原子を、酸の存在下で分解、例えば加水分解される酸分解性基で置換した化合物等を挙げることができ、低分子の化合物でも高分子の化合物でもよい。

好ましい低分子の溶解制御剤としては、例えばビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S 等の多価フェノール化合物や、ヒドロキシフェニル酢酸等のカルボン酸化合物の酸性官能基に、酸分解性基を導入した化合物(以下、「溶解制御剤 1」という。)等を挙げることができる。

溶解制御剤 1 の具体例としては、下記式(7)~(9)で表される化合物を挙げることができる。

【0026】

【化 7】



【0027】

【化 8】

Furthermore, according to need, solubility regulator, detergent, sensitizer etc can be combined composition [I], composition [II] and regarding composition [III].

#### solubility regulator

It is a acid-sensitive substance where property where solubility regulator, composition [I], composition [II] and it possesses property which controls alkali solubility of composition [III], disassembles under existing of acid, for example hydrolysis is done, controls alkali solubility changes.

More concretely, with compound which possesses acidolyzable group which can control alkali solubility of each composition, acidolyzable group being disassembled under existing of acid, lysis it does to acidic functional group, alkali solubility inhibitory effect for result each composition it reveals action which it decreases or disappears and?, Or it is a compound which reveals action which promotes alkali solubility of each composition.

As this kind of solubility regulator, hydrogen atom of for example phenolic hydroxy group, carboxyl group or other acidic functional group, is disassembled under existing of acid, compound etc which is substituted with the acidolyzable group which for example hydrolysis is done is listed, it is possible densely, with compound of low molecular weight and is good with compound of polymer.

As solubility regulator of desirable low molecular weight, compound (Below, "solubility regulator 1" with you say.) etc which introduces acidolyzable group into acidic functional group of for example bisphenol A, bisphenol F, bisphenol S or other polyhydric phenol chemical compound and hydroxyphenyl acetic acid or other carboxylic acid chemical compound, can be listed.

As embodiment of solubility regulator 1, below-mentioned Formula (7) - compound which is displayed with (9) can be listed.

【0026】

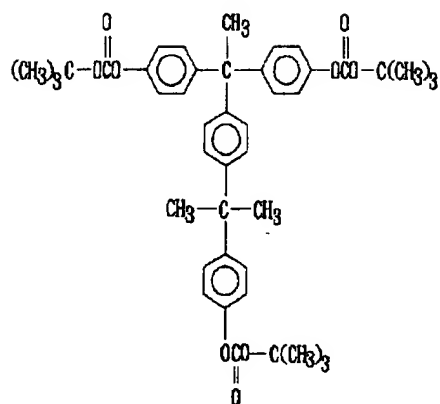
【Chemical Formula 7】

... (7)

【0027】

【Chemical Formula 8】

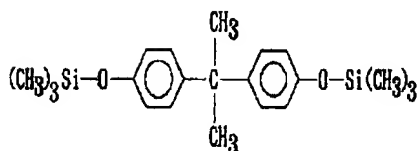




... (8)

【0028】

【化 9】



... (9)

[0028]

[Chemical Formula 9]

【0029】

また、高分子の溶解制御剤としては、例えば前述したアルカリ可溶性樹脂(C)等のアルカリ可溶性樹脂中の酸性官能基に、酸分解性基を導入した樹脂(以下、「溶解制御剤 2」という。)等を挙げることができる。

溶解制御剤 2 における酸分解性基としては、例えば置換メチル基、1-置換エチル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸分解性基等を挙げることができる。

前記置換メチル基としては、例えばメトキシメチル基、エトキシメチル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、ベンジルオキシメチル基、フェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ピペロニル基や、これらの基の酸素原子を硫黄原子で置換した基等を挙げることができる。

前記 1-置換エチル基としては、例えば 1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-シクロプロピルエチル基、1-フェニルエチル基、α-メチルフェナシル基や、これらの基の酸素原子を硫黄原子で置換した基等を挙げることができる。

前記 1-分岐アルキル基としては、例えばイソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等を挙げる

[0029]

In addition, for example resin (Below, "solubility regulator 2" with you say. ) etc which introduces acidolizable group into acidic functional group in alkali soluble resin (C) or other alkali soluble resin which is mentioned earlier, can be listed as solubility regulator of polymer.

for example substituted methyl group, 1-substituted ethyl group, 1-branched alkyl group, silyl group, germyl group, alkoxy carbonyl group, acyl group, cyclic acidolizable group etc can be listed as acidolizable group in solubility regulator 2.

As aforementioned substituted methyl group, for example methoxymethyl group, ethoxymethyl group, t-butoxycarbonyl methyl group, benzyloxy methyl group, phenacyl group, cyclopropyl methyl group, benzyl group, piperonyl group and group etc which substitutes oxygen atom of these bases with sulfur atom can be listed.

As description above 1-substituted ethyl group, for example 1-methoxyethyl group, 1-ethoxyethyl group, 1-phenoxyethyl group, 1-benzyloxyethyl group, 1-cyclopropylethyl group, 1-phenylethyl group, group etc which substitutes oxygen atom of the; α-methyl phenacyl group and these bases with sulfur atom can be listed.

As description above 1-branched alkyl group, for example isopropyl group, s-butyl group, t-butyl group etc can be

ことができる。

前記シリル基としては、例えばトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリ-n-ブチルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げることができる。

前記ゲルミル基としては、例えばトリメチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、トリイソプロピルゲルミル基、トリ-n-ブチルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等を挙げることができる。

前記アルコキシカルボニル基としては、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。

前記アシル基としては、例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ラウロイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、(メタ)アクリロイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、シンナモイル基、ニコチノイル基、p-トルエンスルホン基、メシル基等を挙げることができる。

前記環式酸分解性基としては、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、2-1,3-ジオキサニル基、ベンゾ-2-1,3-ジオキサニル基や、これらの基の酸素原子を硫黄原子で置換した基等を挙げることができる。

これらの酸分解性基のうち、t-ブトキシカルボニルメチル基、ベンジル基、t-ブチル基、t-ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、トリメチルシリル基等が好ましい。

溶解制御剤 2 は、例えばアルカリ可溶性樹脂中の酸性官能基の水素原子を、1 種以上の酸分解性基で置換することによって、あるいは 1 種以上の酸分解性基を有する単量体の(共)重合、あるいは 1 種以上の酸分解性基を有する重縮合成分の(共)重縮合によって製造することができる。

溶解制御剤 2 における酸分解性基の導入率(溶解制御剤 2 中の酸性官能基と酸分解性基との合計数に対する酸分解性基の数の割合)は、好ましくは 15~100%、さらに好ましくは 20~100%、特に好ましくは 20~80%である。

溶解制御剤 2 の Mw は、組成物[I]、組成物[II]あるいは組成物[III]の用途や所望の特性に応じて変わるが、好ましくは 1,000~150,000、さらに

listed.

As aforementioned silyl group, for example trimethylsilyl group, triethyl silyl group, tri isopropyl silyl group, tri-t-butyl silyl group, triphenyl silyl group etc can be listed.

As aforementioned germyl group, for example trimethyl germyl group, triethyl germyl group, tri isopropyl germyl group, tri-t-butyl germyl group, triphenyl germyl group etc can be listed.

As aforementioned alkoxy carbonyl group, for example methoxycarbonyl group, ethoxy carbonyl group, t-butoxycarbonyl group etc can be listed.

As aforementioned acyl group, for example acetyl group, propanoyl group, butyryl group, lauryloyl group, stearoyl group, oxalyl group, malonyl group, succinyl group, glutaryl group, (meth) acryloyl group, can be Roy Lu basis and the benzoyl group, phthaloyl group, cinnamoyl group, nicotinoyl group, p-toluene sulfonyl group, mesyl group etc can be listed.

As aforementioned cyclic acidolyzable group, for example cyclopentyl group, cyclohexyl group, cyclohexenyl group, tetrahydropyranyl group, tetrahydrofuranyl group, 2-1,3-dioxolanyl group, benzo-2-1,3-dioxolanyl group and group etc which substitutes oxygen atom of these bases with sulfur atom can be listed.

Among these acidolyzable group, t-butoxycarbonyl methyl group, benzyl group, t-butyl group, t-butoxycarbonyl group, tetrahydropyranyl group, tetrahydrofuranyl group, tetrahydrothiopyranyl group, tetrahydro thio furanyl group, trimethylsilyl group etc is desirable.

hydrogen atom of acidic functional group in in for example alkali soluble resin, or it can produce solubility regulator 2, with (co) condensation polymerization of condensation polymerization component which possesses (co) polymerization, of the monomer which possesses acidolyzable group of one kind or more or acidolyzable group of one kind or more it substitutes with acidolyzable group of one kind or more with densely.

introduction ratio (Ratios of quantity of acidolyzable group for total number of acidic functional group and the acidolyzable group in solubility regulator 2) of acidolyzable group in solubility regulator 2 preferably 15~100%, furthermore is the preferably 20~100%, particularly preferably 20~80%.

Mw of solubility regulator 2 changes composition [I], composition [II] or according to application and desired characteristic of composition [III], but preferably

好ましくは 3,000~100,000 である。

組成物[I]、組成物[II]および組成物[III]における溶解制御剤は、溶解制御剤 1 等の低分子溶解制御剤および溶解制御剤 2 等の高分子溶解制御剤のそれぞれについて、単独または 2 種以上を混合して使用することができ、また低分子溶解制御剤と高分子溶解制御剤とを併用することもできる。

組成物[I]、組成物[II]および組成物[III]における溶解制御剤の配合量は、各組成物の用途や所望の特性に応じて適宜選定されるが、重合体(A)あるいは重合体(A')100 重量部当たり、100 重量部以下が好ましく、さらに好ましくは 50 重量部以下である。

溶解制御剤の配合量が 100 重量部を超えると、組成物の成膜性、膜強度等が低下する傾向がある。

#### 【0030】

##### 界面活性剤

界面活性剤は、組成物[I]、組成物[II]および組成物[III]の塗布性やストリーション、レジストとしての現像性等をさらに改善する作用を示す。

このような界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系あるいは両性のいずれでも使用することができるが、好ましい界面活性剤はノニオン系界面活性剤である。

ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類等のほか、以下商品名で、KP(信越化学工業製)、ポリフロー(共栄社油脂化学工業製)、エフトップ(トーケムプロダクツ製)、メガファック(大日本インキ化学工業製)、フロラード(住友スリーエム製)、アサヒガード、サーフロン(旭硝子製)等の各シリーズを挙げることができる。

これらの界面活性剤は、単独または 2 種以上を混合して使用することができ、その配合量は、組成物[I]、組成物[II]および組成物[III]中の界面活性剤成分を除く全固形分 100 重量部当たり、通常、界面活性剤の有効成分が 2 重量部以下である。

1,000~150,000、furthermore it is a preferably 3,000~100,000.

composition [I], composition [II] and mixing alone or 2 kinds or more solubility regulator 1 or other low molecular weight solubility regulator and the solubility regulator 2 or other polymer solubility regulator concerning respectively, to be possible, in addition can also use solubility regulator in composition [III], jointly use low molecular weight solubility regulator and polymer solubility regulator densely.

composition [I], composition [II] and blended amount of solubility regulator in composition [III] is selected appropriately according to application and desired characteristic of each composition, but polymer (A) or polymer (A') per 100 parts by weight, 100 parts by weight or less is desirable, furthermore it is a preferably 50 parts by weight or less.

When blended amount of solubility regulator exceeds 100 parts by weight, there is a tendency where film forming behavior, film strength etc of composition decreases.

#### [0030]

##### detergent

detergent developing behavior composition [I], composition [II] and coating property of the composition [III] and as striation, resist etc furthermore shows action which improves.

As this kind of detergent, you can use with whichever of anionic type, cationic type, nonionic type or the amphoteric, but desirable detergent is nonionic surfactant.

As example of nonionic surfactant, higher aliphatic acid diester or other other than polyoxyethylene higher alkyl ethers, polyoxyethylene higher alkyl phenyl ethers, polyethylene glycol, with the following tradename, KP (Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (DB 69-057-0064) make), poly flow (Kyoisha Chemical Co. Ltd. (DB 69-145-1389) make), F Top (Tohkem Products Corporation (DB 69-104-6825) make), Megafac (Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512) make), Fluorad (Sumitomo 3M Limited (DB 69-059-9717) make), Asahi Guard, Surfion (Asahi Glass Co. Ltd. (DB 69-055-3888) make) or other each series can be listed.

Mixing alone or 2 kinds or more, uses these detergent, densely to be possible, as for the blended amount, composition [I], composition [II] and per total solid component 100 weight section which excludes detergent component in composition [III], usually, active ingredient of detergent is 2 parts by weight or less.

## 増感剤

増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤(B)に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を示すもので、組成物[I]、組成物[II]および組成物[III] から得られるレジストの見掛けの感度を向上させる効果を有する。

好ましい増感剤の例を挙げると、アセトン、ベンゼン、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ピアセチル類、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等がある。

これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、その配合量は、組成物[I]、組成物[II]および組成物[III] 中の全固形分 100 重量部当たり、通常、50 重量部以下、好ましくは30 重量部以下である。

## その他の添加剤

染料および/または顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性をさらに改善することができる。

さらに、他の添加剤として、4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等のハレーション防止剤、形状改良剤、保存安定化剤、消泡剤等を配合することもできる。

これらの他の添加剤の合計配合量は、組成物[I]、組成物[II]および組成物[III] 中の全固形分 100 重量部当たり、通常、50 重量部以下、好ましくは1 重量部以下である。

## 【0031】

以上詳細に説明したように、組成物[I] は重合体(A)および酸発生剤(B)を必須成分とし、組成物[II]は重合体(A)、酸発生剤(B)およびアルカリ可溶性樹脂(C)を必須成分とし、さらに組成物[III] は重合体(A)、酸発生剤(B)、アルカリ可溶性樹脂(C)および酸拡散制御剤(D)を必須成分とするが、ここで、各組成物の好ましい配合組成を、主な他の添加剤を配合する場合も含めて以下にまとめて例示する。

組成物[I] は、好ましくは(イ)重合体(A)100 重量部および酸発生剤(B)0.05~20 重量部、場合により添加される酸拡散制御剤(D)10 重量部以下、並びに場合により添加される溶解制御剤 100 重量部以下からなり、特に好ましくは(ロ)重合体

## sensitizer

sensitizer, absorbing energy of radiation, transmits energy to acid generator (B), acid production quantity being something which shows the action which increases, composition [I], composition [II] and apparent sensitivity of resist which is acquired from composition [III] possesses effect which improves with that.

When example of desirable sensitizer is listed, there are acetone, benzene, acetophenone, benzophenone, naphthalene, biacetyl, eosin, Rose Bengal, pyrene, anthracene and phenothiazine etc.

Mixing alone or 2 kinds or more, uses these sensitizer, densely to be possible, blended amount, composition [I], composition [II] and per total solid component 100 weight section in composition [III], usually, is 50 parts by weight or less, preferably 30 parts by weight or less.

## Other additive

visualization doing latent image of exposed part by combining dye and/or pigment, be able to ease influence of halation when exposing, furthermore you can improve adhesiveness of substrate by combining adhesion aid.

Furthermore, 4-hydroxy-4'-methyl chalcone or other antihalation it is possible also as other additive, to combine medicine and shape modifier, storage stabilizer, foam inhibitor etc.

total compounded amount of these other additive, composition [I], composition [II] and per total solid component 100 weight section in composition [III], usually, is 50 parts by weight or less, preferably 1 part by weight or less.

## 【0031】

As above explained in detail, composition [I] polymer (A) and designates acid generator (B) as essential ingredient, composition [II] polymer (A), acid generator (B) and designates alkali soluble resin (C) as essential ingredient, furthermore composition [III] the polymer (A), acid generator (B), alkali soluble resin (C) and designates acid scattering regulator (D) as essential ingredient, but here, blend composition whose each composition is desirable, When main other additive is combined, including, collecting below, it illustrates.

composition [I] preferably (J2) polymer (A) 100 parts by weight and acid generator (B) from 0.05 - 20 parts by weight, cases acid scattering regulator which is added (D) consists of the solubility regulator 100 parts by weight or less which is added from 10 parts by weight or less, and when,

(A)100 重量部および酸発生剤(B)0.1~15 重量部、場合により添加される酸拡散制御剤(D)5 重量部以下、並びに場合により添加される溶解制御剤 50 重量部以下からなる。

組成物[II]は、好ましくは(ハ)重合体(A)100 重量部、酸発生剤(B)0.05~20 重量部およびアルカリ可溶性樹脂(C)0.1~1000 重量部(但し、ポリ(ヒドロキシスチレン)および/またはその水素添加物の場合は 0.5~500 重量部、ヒドロキシスチレン-スチレン(共)重合体および/またはその水素添加物の場合は 0.5~1,000 重量部)、場合により添加される酸拡散制御剤(D)10 重量部以下、並びに場合により添加される溶解制御剤 100 重量部以下からなり、特に好ましくは(ニ)重合体(A)100 重量部、酸発生剤(B)0.1~15 重量部およびアルカリ可溶性樹脂(C)0.5~500 重量部(但し、ポリ(ヒドロキシスチレン)および/またはその水素添加物の場合は 1.0~300 重量部、ヒドロキシスチレン-スチレン(共)重合体および/またはその水素添加物の場合は 1.0~300 重量部)、場合により添加される酸拡散制御剤(D)5 重量部以下、並びに場合により添加される溶解制御剤 50 重量部以下からなる。

組成物[III] は、好ましくは(ホ)重合体(A)100 重量部、酸発生剤(B)0.05~20 重量部、アルカリ可溶性樹脂(C)0.1~1000 重量部(但し、ポリ(ヒドロキシスチレン)および/またはその水素添加物の場合は 0.5~500 重量部、ヒドロキシスチレン-スチレン(共)重合体および/またはその水素添加物の場合は 0.5~1,000 重量部)、酸拡散制御剤(D)0.001~10 重量部、並びに場合により添加される溶解制御剤 100 重量部以下からなり、特に好ましくは(ヘ)重合体(A)100 重量部、酸発生剤(B)0.1~15 重量部およびアルカリ可溶性樹脂(C)0.5~500 重量部(但し、ポリ(ヒドロキシスチレン)および/またはその水素添加物の場合は 1.0~300 重量部、ヒドロキシスチレン-スチレン(共)重合体および/またはその水素添加物の場合は 1.0~300 重量部)、酸拡散制御剤(D)0.005~5 重量部、並びに場合により添加される溶解制御剤 50 重量部以下からなる。

【0032】

溶剤

組成物[I]、組成物[II]および組成物[III] は、その使用に際して、全固形分の濃度が、例えば 5~50 重量%、好ましくは 15~40 重量%となるように、溶剤に均一に溶解したのち、例えば孔径 0.2  $\mu\text{m}$  程度のフィルターでろ過することにより、組成物溶液として調製される。

particularly preferably (jp2) polymer (A) 100 parts by weight and acid generator (B) from 0.1 - 15 parts by weight, cases acid scattering regulator which is added (D) it consists of solubility regulator 50 parts by weight or less which is added from 5 parts by weight or less, and when.

composition [II], preferably (jp3) polymer (A) 100 parts by weight, acid generator (B) 0.05 - 20 parts by weight and alkali soluble resin (C) 0.1 - 1000 parts by weight (However, in case of hydrogenation product of poly (hydroxystyrene) and/or in case of hydrogenation product of 0.5 - 500 parts by weight, hydroxystyrene-styrene (co) polymer and/or 0.5 - 1,000 parts by weight), from when acid scattering regulator which is added (D) to consist of solubility regulator 100 parts by weight or less which is added from 10 parts by weight or less, and when, the particularly preferably (jp4) polymer (A) 100 parts by weight, acid generator (B) 0.1 - 15 parts by weight and alkali soluble resin (C) 0.5 - 500 parts by weight (However, in case of hydrogenation product of poly (hydroxystyrene) and/or in case of hydrogenation product of 1.0 - 300 parts by weight, hydroxystyrene-styrene (co) polymer and/or 1.0 - 300 parts by weight), From when acid scattering regulator which is added (D) it consists of solubility regulator 50 parts by weight or less which is added from 5 parts by weight or less, and when.

composition [III], preferably (jp5) polymer (A) 100 parts by weight, acid generator (B) 0.05 - 20 parts by weight, alkali soluble resin (C) 0.1 - 1000 parts by weight (However, in case of hydrogenation product of poly (hydroxystyrene) and/or in case of hydrogenation product of 0.5 - 500 parts by weight, hydroxystyrene-styrene (co) polymer and/or 0.5 - 1,000 parts by weight), acid scattering regulator (D) to consist of solubility regulator 100 parts by weight or less which is added from 0.001 - 10 parts by weight, and when, particularly preferably (jp6) polymer (A) 100 parts by weight, acid generator (B) 0.1 - 15 parts by weight and alkali soluble resin (C) 0.5 - 500 parts by weight (However, in case of hydrogenation product of poly (hydroxystyrene) and/or in case of hydrogenation product of 1.0 - 300 parts by weight, hydroxystyrene-styrene (co) polymer and/or 1.0 - 300 parts by weight), acid scattering regulator (D) it consists of solubility regulator 50 parts by weight or less which is added from 0.005 - 5 parts by weight, and when.

【0032】

solvent

composition [I], composition [II] and composition [III] in order concentration of the total solid component, to become for example 5~50 weight%, preferably 15~40 weight% at time of use, after melting in uniform in solvent, is manufactured by filtering with filter of for example hole diameter 0.2  $\mu\text{m}$  extent, as composition solution.

前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類;

エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類;

ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のジエチレングリコールジアルキルエーテル類;

プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類;

プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類;プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類;乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 n-プロピル、乳酸イソプロピル、乳酸 n-ブチル、乳酸イソブチル等の乳酸エステル類;ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸 n-プロピル、ギ酸イソプロピル、ギ酸 n-ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸 n-アミル、ギ酸イソアミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸 n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸 n-アミル、酢酸イソアミル、酢酸 n-ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 n-プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸 n-ブチル、プロピオン酸イソブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸 n-プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸 n-ブチル、酪酸イソブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類;ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシブ

As solvent which is used for manufacturing aforementioned composition solution, for example ethylene glycol monomethyl ether, ethyleneglycol monoethyl ether, ethyleneglycol mono propyl ether, ethyleneglycol mono butyl ether or other ethyleneglycol monoalkyl ethers;

ethylene glycol monomethyl ether acetate, ethyleneglycol monoethyl ether acetate, ethyleneglycol mono propyl ether acetate, ethyleneglycol mono butyl ether acetate or other ethyleneglycol monoalkyl ether acetate;

diethylene glycol dimethyl ether, diethylene glycol diethyl ether, diethylene glycol dipropyl ether, diethylene glycol dibutyl ether or other diethylene glycol dialkyl ethers;

propylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monoethyl ether, propylene glycol mono propyl ether, propylene glycol mono butyl ether or other propylene glycol monoalkyl ethers;

propylene glycol dimethyl ether and propylene glycol diethyl ether, propylene glycol dipropyl ether, propylene glycol dibutyl ether or other propylene glycol dialkyl ethers; propylene glycol monomethyl ether acetate, propylene glycol monoethyl ether acetate, propylene glycol mono propyl ether acetate, propylene glycol mono butyl ether acetate or other propylene glycol monoalkyl ether acetate; methyl lactate, ethyl lactate, lactic acid n- propyl, isopropyl lactate, lactic acid n- butyl, isobutyl lactate or other lactic acid esters; methyl formate, ethyl formate, formic acid n- propyl, isopropyl formate, formic acid n- butyl, isobutyl formate, formic acid n- amyl, isoamyl formate, methyl acetate, ethylacetate, acetic acid n- propyl, isopropyl acetate, n-butyl acetate, isobutyl acetate, n-amyl acetate, isoamyl acetate, acetic acid n- hexyl, methyl propionate, ethyl propionate, propanoic acid n- propyl, isopropyl propionate, propanoic acid n- butyl, isobutyl propionate, methyl butyrate, ethyl butyrate, butanoic acid n- propyl, butanoic acid isopropyl, butanoic acid n- butyl, isopropyl butyrate or other aliphatic carboxylic acid esters; ethyl hydroxyacetate, ethyl 2-hydroxy-2-methylpropanoate, 2- hydroxy-3- methyl methyl butyrate, ethyl methoxyacetate, ethyl ethoxyacetate, methyl 3-methoxypropanoate, ethyl 3-methoxypropanoate, methyl 3-ethoxypropanoate, ethyl 3-ethoxypropanoate, 3- methoxybutyl acetate, 3- methyl-3- methoxybutyl propionate, 3- methyl-3- methoxybutyl butanoate, methyl acetoacetate, ethyl acetoacetate, methyl pyruvate, ethyl

ロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等の他のエステル類;トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類;メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類;N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類;γ-ブチロラクトン等のラクトン類等を挙げることができる。

これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、その使用量は、組成物[I]、組成物[II]および組成物[III]中の全固形分100重量部に対して、通常、20~3,000重量部、好ましくは50~3,000重量部、さらに好ましくは100~2,000重量部である。

【0033】

#### レジストパターンの形成

組成物[I]、組成物[II]および組成物[III]からレジストパターンを形成する際には、前記のようにして調製された各組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えばシリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め加熱処理(以下、「プレバーク」という。)を行ったのち、所定のマスクパターンを介して露光する。

その際に使用される放射線としては、酸発生剤(B)の種類に応じて、例えばi線(波長365nm)等の紫外線;ArFエキシマレーザー(波長193nm)、KrFエキシマレーザー(波長248nm)等の遠紫外線;シンクロトロン放射線等のX線;電子線等の荷電粒子線等を適宜選択して使用する。

また、露光量等の露光条件は、各組成物の配合組成、各添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。

本発明においては、レジスト被膜の見掛けの感を向上させるために、露光後に加熱処理(以下、「露光後バーク」という。)を行うことが好ましい。

その加熱条件は、組成物[I]、組成物[II]および組成物[III]の配合組成、各添加剤の種類等に

pyruvate or other other esters; toluene, xylene or other aromatic hydrocarbons; methylethyl ketone, methylpropyl ketone, methyl butyl ketone, 2- heptanone, 3- heptanone, 4- heptanone, cyclohexanone or other ketones; N- methyl formamide, N, N- dimethylformamide, N- methyl acetamide, N, N- dimethylacetamide, N- methyl pyrrolidone or other amides;;ga -butyrolactone or other lactone typeetc can be listed.

Mixing alone or 2 kinds or more, uses these solvent, densely to be possible, amount used, usually, 20 - 3,000 parts by weight, preferably 50~3,000 parts by weight, furthermore is preferably 100~2,000 parts by weight composition [I], the composition [II] and vis-a-vis total solid component 100 parts by weight in composition [III].

【0033】

#### Formation of resist pattern

When composition [I], composition [II] and forming resist pattern from composition [III], after each composition solution which is manufactured aforementioned way, with spin coating, cast coating, roll coating or other appropriate coating means, formed resist coating by coating fabric doing on wafer or other group board which was covered with for example silicon wafer, aluminum, from when doing preheating treatment (Below, "prebake" with you say.), Through predetermined mask pattern, it exposes.

for example i-line, (wavelength 365 nm) or other ultraviolet light; ArF excimer laser (wavelength 193 nm), selecting KrF excimer laser (wavelength 248 nm) or other deep ultraviolet light; synchrotron radiation or other X-ray; electron beam or other charged particle beam etc appropriately according to types of acid generator (B) as radiation which is used for that occasion, you use.

In addition, exposure dose or other exposure condition is selected appropriately according to the types etc of blend composition, each additive of each composition.

Regarding to this invention, apparent sensitivity of resist coating in order to improve, it does heat treatment (Below, "postexposure bake" with you say.) after exposing, it is desirable densely.

heating condition changes composition [I], composition [II] and depending upon the types etc of blend composition,

より変わるが、通常、30~200 deg C、好ましくは 40~150 deg C である。

また、前記レジストパターン形成の際には、環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、レジスト被膜上に保護膜を設けることもできる。

次いで、アルカリ現像液でアルカリ現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。

前記アルカリ現像液としては、例えばアルカリ金属水酸化物、アンモニア水；モノ、ジあるいはトリ-アルキルアミン類；モノ、ジあるいはトリ-アルカノールアミン類；複素環式アミン類；テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類；コリン；1,8-ジアザビシクロ-[5,4,0]-7-ウンデセン；1,5-ジアザビシクロ-[4,3,0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物を、通常、1~10 重量%、好ましくは 1~5 重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。

これらのアルカリ性化合物は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤を適量添加することもできる。

なお、このようにアルカリ性水溶液からなる現像液を使用する場合には、一般に、現像後水洗する。

【0034】

【実施例】

以下実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。

但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

ここで、Mw および Mn(Mw/Mn)の測定並びに各レジストの評価は、下記の要領で行った。

Mw および Mw/Mn

東ソー(株)製 GPC カラム(G2000H<sub>XL</sub> 2 本、G3000H<sub>XL</sub> 1 本、G4000H<sub>XL</sub> 1 本)を用い、流量 1.0 ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度 40° C の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフ法により測定した。

感度

シリコンウエハー上に形成したレジスト被膜に露光したのち、直ちに露光後ベークを行い、次の

each additive of composition [III ], but usually, they are 30 - 200 deg C、preferably 40~150 deg C.

In addition, in order to prevent basic impurity or other influence which is included in environment atmosphere at time of formation of aforementioned resist pattern, it is possible also to provide protective film on resist coating.

Next, predetermined resist pattern is formed by alkali development doing in alkali development liquid.

As aforementioned alkali development liquid, in order for example alkali metal hydroxide; ammonia water; mono-, di- or tri- alkyl amines; mono-, di- or tri- alkanol amines; heterocyclic amines; tetraalkyl ammonium hydroxide; choline; 1,8-diazabicyclo- [5, 4 and 0] - 7 -undecene; 1,5-diazabicyclo- [4, 3 and 0] - 5 -nonene or other alkaline compound, usually, to become concentration of 1 - 10 weight%, preferably 1~5 weight%, alkaline aqueous solution which is melted is used.

Mixing alone or 2 kinds or more, you can use these alkaline compound.

In addition, suitable amount also to add for example methanol, ethanol or other water soluble organic solvent and detergent it is possible to developer which consists of aforementioned alkaline aqueous solution.

Furthermore, this way when developer which consists of alkaline aqueous solution is used, generally, after developing water wash it does.

[0034]

[Working Example(s)]

Listing below Working Example and Comparative Example, furthermore you explain this invention concretely.

However, this invention what is not something which is restricted in these Working Example.

Here, it measured Mw and Mn (Mw/Mn) and it appraised each resist, in below-mentioned manner.

Mw and Mw/Mn

Tosoh Corporation (DB 69-057-1724) make making use of GPC column (G2000H<sub>XL</sub> 2, G3000H<sub>XL</sub> 1, G4000H<sub>XL</sub> 1), with analysis condition of the flow 1.0 ml/min, elution solvent tetrahydrofuran, column temperature 40 °C, it measured due to gel permeation chromatography method which designates monodisperse polystyrene as the standard.

sensitivity

After exposing to resist coating which was formed on silicon wafer, it did the postexposure bake at once, after alkali



でアルカリ現像したのち、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成したとき、線幅  $0.5 \mu\text{m}$  のライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量により感度を評価した。

#### 解像度

最適露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法( $\mu\text{m}$ )を、解像度とした。

#### パターン形状

シリコンウエハー上に形成した線幅  $0.5 \mu\text{m}$  の1L1Sの方形断面の下辺の寸法  $L_a$  と上辺の寸法  $L_b$  とを、走査型電子顕微鏡を用いて測定して、

$$0.85 \leq L_b / L_a \leq 1$$

を満足し、かつ基板付近にパターンのえぐれやパターン上層部の底のないものを、パターン形状が“良好”であるとし、これらの条件の少なくとも1つを満たさないものを、パターン形状が“不良”であるとした。

#### 残膜率

レジストパターンの現像前の厚さに対する現像後の厚さの割合(%)を残膜率とした。

#### プロセス安定性

シリコンウエハー上に形成したレジスト被膜に露光したのち、直ちに露光後ベークおよびアルカリ現像を行ったレジストパターンと、露光後2時間放置して露光後ベークおよびアルカリ現像を行ったレジストパターンについて、前記評価要領に基づくパターン形状等を比較してプロセス安定性を評価した。

[0035]

#### 重合体(A)の合成

##### 合成例1

1-エトキシエチルアクリレート 72g(0.5 モル)をプロピレングリコールモノメチルエーテル 130g 中に溶解し、アゾビスイソブチロニトリル 8g を添加したのち、窒素雰囲気下、反応温度を  $80 \text{ deg C}$  に保持して、10時間重合させた。

重合後、反応溶液を大量の水中に滴下して重合体を凝固させ、白色の粉末状重合体(A)(収率60%)を得た。

この重合体(A)は、 $M_w$  が 25,500、 $M_w/M_n$  が 1.8 である。

development doing next, water wash it did, it dried, when forming resist pattern, it designated exposure dose which 1-to-1 forms line-and-space pattern (1 L1S) of linewidth  $0.5 \mu\text{m}$  in linewidth as optimum exposure dose, it appraised sensitivity with this optimum exposure dose.

#### resolution

When exposing with optimum exposure dose, minimum dimension ( $\mu\text{m}$ ) of resist pattern which is dissected, was designated as resolution.

#### pattern

Measuring dimension  $L_a$  of bottom edge of square shape cross section of 1 L1S of the linewidth  $0.5 \mu\text{m}$  which was formed on silicon wafer and dimension  $L_b$  of the top edge, making use of scanning electron microscope,

$$0.85 \leq L_b / L_a \leq 1$$

It is satisfied, we assumed, at same time that substrate-equipped closely gouging of pattern and those which do not have eaves of the pattern top layer, pattern is "satisfactory", we assumed that those which do not fill up at least one of these condition, pattern is "deficiency".

#### residual film ratio

Relative (%) of thickness after developing for thickness before developing resist pattern was designated as residual film ratio.

#### process stability

After exposing to resist coating which was formed on silicon wafer, after the resist pattern and exposure which at once did postexposure bake and alkali development 2 hours leaving, comparing pattern etc which is based on aforementioned appraisal main point, concerning resist pattern which did postexposure bake and alkali development, you appraised process stability.

[0035]

#### Synthesis of polymer (A)

##### synthesis example 1

1-ethoxyethyl acrylate 72g it melted (0.5 mole) in propylene glycol monomethyl ether 130g, after adding azobisisobutyronitrile 8g, under nitrogen atmosphere, keeping reaction temperature in  $80 \text{ deg C}$ , 10 hours it polymerized.

After polymerizing, dripping reaction solution to underwater of large scale, polymer solidifying, it acquired powder polymer (A) (yield 60%) of white.

As for this polymer (A),  $M_w$  was 25,500,  $M_w/M_n$  1.8.

であった。

この重合体(A)を、重合体(A-1) とする。

#### 合成例 2

仕込み単量体を、1-メトキシエチルアクリレート 65g(0.5 モル)に変更した以外は、合成例 1 と同様にして、白色の粉末状重合体(A)(収率 61%)を得た。

この重合体(A)は、Mw が 30,000、Mw/Mn が 1.65 であった。

この重合体(A)を、重合体(A-2) とする。

#### 合成例 3

仕込み単量体を、1-メトキシ-1-メチルエチルアクリレート 72.5g(0.5 モル)に変更した以外は、合成例 1 と同様にして、白色の粉末状重合体(A)(収率 63%)を得た。

この重合体(A)は、Mw が 32,000、Mw/Mn が 1.75 であった。

この重合体(A)を、重合体(A-3) とする。

#### 合成例 4

仕込み単量体を、1-メトキシエチルメタクリレート 71g(0.5 モル)、メチルメタクリレート 25.2g(0.3 モル)およびメタクリル酸 16g(0.2 モル)に変更した以外は、合成例 1 と同様にして、白色の粉末状重合体(A)(収率 61%)を得た。

この重合体(A)は、Mw が 30,000、Mw/Mn が 1.65 であり、<sup>13</sup>C-NMR 分析の結果、1-メトキシエチルメタクリレート、メチルメタクリレートおよびメタクリル酸の共重合比(モル比)は、48:31:21 であった。

この重合体(A)を、重合体(A-4) とする。

[0036]

#### 重合体(A')の合成

##### 合成例 5

2-テトラヒドロピラニルアクリレート 78g(0.5 モル)をプロピレングリコールモノメチルエーテル 80g 中に溶解し、アゾビスイソブチロニトリル 8g を添加したのち、窒素雰囲気下、反応温度を 80 deg C に保持して、10 時間重合させた。

重合後、反応溶液を大量の水中に滴下して重合体を凝固させ、白色の粉末状重合体(A')(収率 80%)を得た。

この重合体(A')は、Mw が 25,400、Mw/Mn が 1.66 であった。

This polymer (A) is done, polymer (A-1) with.

#### synthesis example 2

Other than 1-methoxyethyl acrylate 65g modifying addition monomer, in (0.5 mole), powder polymer (A) (yield 61%) of white was acquired to similar to synthesis example 1.

As for this polymer (A), Mw was 30,000, Mw/Mn 1.65.

This polymer (A) is done, polymer (A-2) with.

#### synthesis example 3

Other than 1-methoxy-1-methylethyl acrylate 72.5g modifying addition monomer, in (0.5 mole), powder polymer (A) (yield 63%) of white was acquired to similar to synthesis example 1.

As for this polymer (A), Mw was 32,000, Mw/Mn 1.75.

This polymer (A) is done, polymer (A-3) with.

#### synthesis example 4

addition monomer, 1-methoxyethyl methacrylate 71g (0.5 mole), methyl methacrylate 25.2g (0.3 mole) and other than modifying in the methacrylic acid 16g (0.2 mole), powder polymer (A) (yield 61%) of white was acquired to similar to the synthesis example 1.

As for this polymer (A), Mw 30,000, Mw/Mn 1.65, <sup>13</sup>C-nmr result, 1-methoxyethyl methacrylate, methyl methacrylate and as for copolymerization ratio (mole ratio) of methacrylic acid, 48: 31: it was 21.

This polymer (A) is done, polymer (A-4) with.

[0036]

#### Synthesis of polymer (A')

##### synthesis example 5

2-tetrahydropyranyl acrylate 78g it melted (0.5 mole) in propylene glycol monomethyl ether 80g, after adding azobisisobutyronitrile 8g, under nitrogen atmosphere, keeping reaction temperature in 80 deg C, 10 hours it polymerized.

After polymerizing, dripping reaction solution to underwater of large scale, polymer solidifying, it acquired powder polymer (A') (yield 80%) of white.

As for this polymer (A'), Mw was 25,400, Mw/Mn 1.66.

この重合体(A')を、重合体(A'-1)とする。

#### 合成例 6

仕込み単量体を、2-テトラヒドロフランアクリレート 71g(0.5 モル)に変更した以外は、合成例 5 と同様にして、白色の粉末状重合体(A')(収率 80%)を得た。

この重合体(A')は、Mw が 32,000、Mw/Mn が 1.70 であった。

この重合体(A')を、重合体(A'-2)とする。

#### 合成例 7

仕込み単量体を、2-テトラヒドロピラニルアクリレート 78g(0.5 モル)およびメチルメタクリレート 42g(0.5 モル)に変更した以外は、合成例 5 と同様にして、白色の粉末状重合体(A')(収率 80%)を得た。

この重合体(A')は、Mw が 25,400、Mw/Mn が 1.66 であり、<sup>13</sup>C-NMR 分析の結果、2-テトラヒドロピラニルアクリレートとメチルメタクリレートとの共重合比(モル比)は、50:50 であった。

この重合体(A')を、重合体(A'-3)とする。

【0037】

#### アルカリ可溶性樹脂(C)の合成

##### 合成例 8

p-t-ブトキシスチレン 300g(1.7 モル)、スチレン 30g(0.3 モル)およびアゾビスイソブチロニトリル 1.6g をジオキサン 330g 中に溶解したのち、窒素雰囲気下、反応温度を 70 deg C に保持して、12 時間重合させた。

重合後、反応溶液を大量のメタノール中に滴下して生成樹脂を凝固させ、凝固した樹脂をジオキサン中に再溶解したのち、希硫酸を添加し、90 deg C で 10 時間加水分解反応を行って、アルカリ可溶性樹脂(C)(収率 80%)を得た。

この樹脂は、Mw が 18,000、Mw/Mn が 1.75 であり、<sup>13</sup>C-NMR 分析の結果、p-ヒドロキシスチレンとスチレンとの共重合比(モル比)が、85:15 であった。

この樹脂を、アルカリ可溶性樹脂(C-1)とする。

##### 合成例 9

p-t-ブトキシスチレン 300g(1.7 モル)およびアゾビスイソブチロニトリル 1.6g をジオキサン 300g 中に溶解し、窒素雰囲気下、反応温度を 60 deg C に保持して、16 時間重合させた。

This polymer (A') is done, polymer (A'-1) with.

#### synthesis example 6

Other than 2 -tetrahydrofuranlyl acrylate 71g modifying addition monomer, in (0.5 mole ), powder polymer (A') (yield 80% ) of white was acquired to similar to synthesis example 5.

As for this polymer (A'), Mw was 32,000, Mw/Mn 1.70.

This polymer (A') is done, polymer (A'-2) with.

#### synthesis example 7

addition monomer, 2 -tetrahydropyranyl acrylate 78g (0.5 mole ) and other than modifying in methyl methacrylate 42g (0.5 mole ), the powder polymer (A') (yield 80% ) of white was acquired to similar to synthesis example 5.

As for this polymer (A'), Mw 25,400, Mw/Mn 1.66, <sup>13</sup>C-nmr result, 2 -tetrahydropyranyl acrylate and as for copolymerization ratio (mole ratio ) of methyl methacrylate, 50: 50 was.

This polymer (A') is done, polymer (A'-3) with.

[0037]

#### Synthesis of alkali soluble resin (C)

##### synthesis example 8

p- t-butoxy styrene 300g (1.7 mole ), styrene 30g (0.3 mole ) and after melting azobisisobutyronitrile 1.6g in dioxane 330g, under nitrogen atmosphere, keeping reaction temperature in 70 deg C, 12 hours youpolymerized.

After polymerizing, dripping reaction solution in methanol of large scale, the produced resin solidifying, resin which solidifies redissolving after doing, it added dilute sulfuric acid in dioxane, did 10 hours hydrolysis reaction with 90 deg C, acquired alkali soluble resin (C) (yield 80% ).

As for this resin, Mw 18,000, Mw/Mn 1.75, <sup>13</sup>C-nmr copolymerization ratio (mole ratio ) of result, p- hydroxystyrene and styrene was, 85: 15.

This resin is done, alkali soluble resin (C-1) with.

##### synthesis example 9

It melted p- t-butoxy styrene 300g (1.7 mole ) and azobisisobutyronitrile 1.6g in dioxane 300g, under nitrogen atmosphere, kept reaction temperature in 60 deg C, 16 hours polymerized.

次いで合成例 8 と同様にして、アルカリ可溶性樹脂(C)(収率 80%)を得た。

この樹脂は、Mw が 25,000、Mw/Mn が 1.54 のポリ(p-ヒドロキシスチレン)であった。

この樹脂を、アルカリ可溶性樹脂(C-2) とする。

#### 合成例 10

スチレン 52g(0.5 モル)、メタクリル酸 130g(1.5 モル)およびアゾビスイソブチロニトリル 1.6g をテトラヒドロフラン 300g 中に溶解し、窒素雰囲気下、反応温度を 60 deg C に保持して、6 時間重合させた。

次いで合成例 8 と同様に処理して、アルカリ可溶性樹脂(C)(収率 80%)を得た。

この樹脂は、Mw が 28,000、Mw/Mn が 2.31 であり、<sup>13</sup>C-NMR 分析の結果、スチレンとメタクリル酸との共重合比(モル比)が、14:86 であった。

この樹脂を、アルカリ可溶性樹脂(C-3) とする。

【0038】

#### 比較重合体の合成

##### 比較合成例 1

ポリ(p-ビニルフェノール)12g およびトリエチルアミン 5g をジオキサン 50g 中に溶解した溶液に、攪拌下で、ジ-t-ブチルカーボネート 7.0g を添加し、室温でさらに 6 時間攪拌したのち、シュウ酸を添加してトリエチルアミンを中和した。

次いで、反応溶液を大量の水中に滴下して重合体を凝固させ、凝固した重合体を純水で数回洗浄して、白色の重合体(収率 85%)を得た。

得られた重合体は、Mw が 9,200、Mw/Mn が 2.8 であり、<sup>13</sup>C-NMR 分析の結果、ポリ(p-ビニルフェノール)中のフェノール性水酸基の水素原子の 30%が t-ブトキシカルボニル基で置換された構造を有するものであった。

この重合体を、重合体(α) とする。

##### 比較合成例 2

p-ビニルフェノール 24g および t-ブチルメタクリレート 19g をジオキサン 50g 中に溶解したのち、合成例 5 と同様にして、白色の重合体(収率 65%)を得た。

得られた重合体は、Mw が 23,000、Mw/Mn が 2.3 であり、<sup>13</sup>C-NMR 分析の結果、p-ビニルフェノールと t-ブチルメタクリレートとの共重合比(モル比)が、約 7:3 であった。

Next alkali soluble resin (C) (yield 80%) was acquired to similar to synthesis example 8.

As for this resin, Mw 25,000, Mw/Mn was 1.54 poly (p-hydroxystyrene).

This resin is done, alkali soluble resin (C-2) with.

#### synthesis example 10

styrene 52g (0.5 mole), it melted methacrylic acid 130g (1.5 mole) and azobisisobutyronitrile 1.6g in tetrahydrofuran 300g, under nitrogen atmosphere, kept reaction temperature in 60 deg C, 6 hours polymerized.

Next treating in same way as synthesis example 8, it acquired alkali soluble resin (C) (yield 80%).

As for this resin, Mw 28,000, Mw/Mn 2.31, <sup>13</sup>C-nmr copolymerization ratio (mole ratio) of result, styrene and methacrylic acid was, 14: 86.

This resin is done, alkali soluble resin (C-3) with.

【0038】

#### Synthesis of relative polymer

##### comparative synthesis example 1

poly (p- vinyl phenol ) in 12 g and solution which melts triethylamine 5g in the dioxane 50g, under agitating, di-t-butyl carbonate 7.0g was added, furthermore 6 hours afteragitating, oxalic acid was added with room temperature and triethylamine wasneutralized.

Next, dripping reaction solution to underwater of large scale, polymer solidifying, several times washing polymer which solidifies with the pure water, it acquired polymer (yield 85%) of white.

As for polymer which it acquires, Mw 9,200, Mw/Mn 2.8,those which possess structure where <sup>13</sup>C-nmr 30% of hydrogen atom of the phenolic hydroxy group in result and poly (p- vinyl phenol ) is substituted with t-butoxycarbonyl group.

This polymer is done, polymer (α) with.

##### comparative synthesis example 2

After melting p- vinyl phenol 24g and t-butyl methacrylate 19g in dioxane 50g, polymer (yield 65%) of white was acquired to similar to synthesis example 5.

As for polymer which it acquires, Mw 23,000, Mw/Mn 2.3,<sup>13C-nmr copolymerization ratio (mole ratio) of result, p- vinyl phenol and t-butyl methacrylate was,approximately 7: 3.

この重合体を、重合体( $\beta$ ) とする。

【0039】

実施例 1~14、比較例 1~4

表 1(但し、部は重量に基づく。)に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径  $0.2\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターでろ過して、組成物溶液を調製した。

その後、各組成物溶液をシリコンウエハー上にスピコートしたのち、 $90\text{ deg C}$  で 120 秒間プレベークを行って、膜厚  $1.0\mu\text{m}$  のレジスト被膜を形成した。

次いで、表 2 に示す条件で露光および露光後ベークを行ったのち、2.38 重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、 $23\text{ deg C}$  で 1 分間、浸漬法によりアルカリ現像し、純水で水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成した。

各レジストの評価結果を、表 3 に示す。

【0040】

【表 1】

This polymer is done, polymer ( $\beta$ ) with.

[0039]

Working Example 1~14、Comparative Example 1~4

Mixing each component which is shown in Table 1 (However, section is based on weight. ), after making the homogeneous solution, filtering with membrane filter of hole diameter  $0.2\mu\text{m}$ , it manufactured composition solution.

After that, each composition solution on silicon wafer spin coating after doing, doing 120 second prebake with  $90\text{ deg C}$ , it formed resist coating of film thickness  $1.0\mu\text{m}$ .

alkali development it did with  $23\text{ deg C}$  with 1 minute、immersion method , next, after exposing with condition which is shown in Table 2 and postexposure bake , making use of 2.38 weight% tetramethyl ammonium hydroxide aqueous solution, water wash did with pure water, dried, formed resist pattern.

evaluation result of each resist, is shown in Table 3.

[0040]

[Table 1]

表 1

	重合体 (部)	酸発生剤(B) (部)	アルカリ可溶性 樹脂(C) (部)	酸拡散制御剤 (D) (部)	溶 剤 (部)
実施例 1	A-1 (100)	B-1 (6)	—	D-3 (2.2)	NMP (400)
実施例 2	A-1 (100)	B-2 (6)	C-2 (100)	—	PGMEA (600)
実施例 3	A-2 (100)	B-4 (6)	—	—	PGMEA (400)
実施例 4	A-3 (100)	B-3 (6)	—	D-2 (2)	EL (450)
実施例 5	A-3 (100)	B-5 (6)	C-2 (100)	—	EL (650)
実施例 6	A-3/A-4 (30/70)	B-2 (6)	—	—	NMP (400)
実施例 7	A-4 (100)	B-4 (6)	—	D-4 (2)	PGMEA (400)
実施例 8	A'-1 (100)	B-1 (3)	C-1 (100)	D-1 (1.2)	PGMEA (550)
実施例 9	A'-1 (100)	B-1 (3)	C-1 (100)	D-2 (1.0)	PGMEA (550)
実施例 10	A'-1 (100)	B-1 (3)	C-1 (200)	D-3 (1.0)	PGMEA (1000)
実施例 11	A'-1 (100)	B-2 (6)	C-2 (150)	D-1 (1.2)	PGMEA (650)
実施例 12	A'-1 (100)	B-4 (6)	C-2 (100)	D-2 (2.0)	PGMEA (600)
実施例 13	A'-2 (100)	B-3 (6)	C-3 (100)	D-3 (0.8)	PGMEA (600)
実施例 14	A'-3 (100)	B-4 (6)	C-3 (50)	D-4 (2.0)	PGMEA (500)
比較例 1	$\alpha$ (100)	B-1 (3)	—	—	PGMEA (400)
比較例 2	$\alpha$ (100)	B-1 (3)	C-2 (40)	—	PGMEA (480)
比較例 3	$\beta$ (100)	B-2 (3)	—	—	EL (400)
比較例 4	$\beta$ (100)	B-4 (6)	—	—	NMP (380)

【0041】

ここで、各実施例および比較例における酸発生剤(B)、アルカリ可溶性樹脂(C)(但し、(C-1)~(C-3)を除く。)、酸拡散制御剤(D)および溶剤は、下記の通りである。

【0041】

Here, acid generator in each Working Example and Comparative Example (B), alkali soluble resin (C) (However, (C-1) - (C-3) is excluded.), acid scattering regulator (D) and solvent is below-mentioned sort.

酸発生剤(B)											
acid generator (B)											
(B-1)	:トリ	フ		ル	スル	ホ	ウム		リ	フレ	ト
(B-1)	:tri	フ		jp11	ス jp11	ホ	ウム		jp9	deviation	jp7

クロ-[2,2,1]-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド

claw [2, 2 and 1] -hepto-5-en-2, 3- dicarboxy ミド

(B-3):ピロガロールメタンスルホン酸トリエステル(B-4):N-(トリフルオロメチルスルホニルオキ

(B-3):pyrogallol methane sulfonic acid triester (B-4):N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) bicyclo- [2, 2 and 1]

シ)ピシクロ-[2,2,1]-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド

-hepto-5-en-2, 3- dicarboxy ミド

(B-5):ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン

(B-5):bis (cyclohexyl sulfonyl) diazomethane

アルカリ可溶性樹脂(C)

alkali soluble resin (C)

(C-4):水素添加ポリ(ヒドロキシスチレン)(商品名 PHM-C、丸善石油化学製)

(C-4):hydrogenated poly (hydroxystyrene) (tradename pH M-C、Maruzen Chemical Co. Ltd. (DB 69-108-7498) make)

酸拡散制御剤(D)							
acid scattering regulator (D )							
(D-1) :ジアミノジフェニルメタン							
(D-1 ):diamino diphenylmethane							
(D-2) :ニコチン酸アミド							
(D-2 ):nicotinic acid amide							
(D-3)		:トリヘキシルアミン					
(D-3 )		:trihexyl amine					
(D-4) :ベンズイミダゾール溶剤							
(D-4 ):benzimidazole solvent							
EL	:乳酸エチル						
EL	:ethyl lactate						
MMP	:3ーメトキシ	シ	プロピ	オ	酸	ル	
MMPa	: 3 -methoxy	Ti	professional ピ	オ	acid	jp11	

テート

T jp7

【0042】

【0042】

【表 2】

【Table 2】

表 2

	露光に使用した 放射線 (波長)	露光後ベーク	
		温度(℃)	時間(秒)
実施例1	電子線	70	120
実施例2	同 上	70	120
実施例3	ArFエキシマレーザ (193nm)	80	120
実施例4	同 上	50	120
実施例5	KrFエキシマレーザ (248nm)	80	120
実施例6	同 上	80	120
実施例7	同 上	70	120
実施例8	同 上	80	120
実施例9	同 上	90	120
実施例10	同 上	50	120
実施例11	同 上	90	120
実施例12	同 上	90	120
実施例13	同 上	70	120
実施例14	同 上	80	120
比較例1	同 上	90	120
比較例2	同 上	90	120
比較例3	同 上	90	120
比較例4	同 上	90	120

【0043】

【表 3】

[0043]

[Table 3]



表 3

	感度	解像度	パターン形状	残膜率	プロセス安定性
実施例 1	2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	0.26 $\mu\text{m}$	良好	98%	良好
実施例 2	2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	0.26 $\mu\text{m}$	良好	98%	良好
実施例 3	24mJ/cm <sup>2</sup>	0.24 $\mu\text{m}$	良好	98%	良好
実施例 4	38mJ/cm <sup>2</sup>	0.24 $\mu\text{m}$	良好	98%	良好
実施例 5	24mJ/cm <sup>2</sup>	0.26 $\mu\text{m}$	良好	98%	良好
実施例 6	28mJ/cm <sup>2</sup>	0.26 $\mu\text{m}$	良好	98%	良好
実施例 7	28mJ/cm <sup>2</sup>	0.24 $\mu\text{m}$	良好	98%	良好
実施例 8	32mJ/cm <sup>2</sup>	0.24 $\mu\text{m}$	良好	97%	良好
実施例 9	30mJ/cm <sup>2</sup>	0.24 $\mu\text{m}$	良好	95%	良好
実施例 10	36mJ/cm <sup>2</sup>	0.24 $\mu\text{m}$	良好	98%	良好
実施例 11	32mJ/cm <sup>2</sup>	0.24 $\mu\text{m}$	良好	98%	良好
実施例 12	30mJ/cm <sup>2</sup>	0.24 $\mu\text{m}$	良好	98%	良好
実施例 13	36mJ/cm <sup>2</sup>	0.24 $\mu\text{m}$	良好	99%	良好
実施例 14	32mJ/cm <sup>2</sup>	0.24 $\mu\text{m}$	良好	98%	良好
比較例 1	30mJ/cm <sup>2</sup>	0.28 $\mu\text{m}$	不良	95%	不良
比較例 2	36mJ/cm <sup>2</sup>	0.30 $\mu\text{m}$	不良	92%	不良
比較例 3	32mJ/cm <sup>2</sup>	0.32 $\mu\text{m}$	不良	86%	不良
比較例 4	32mJ/cm <sup>2</sup>	0.28 $\mu\text{m}$	不良	87%	不良

【0044】

## 【発明の効果】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、とくに解像度およびパターン形状が優れるとともに、感度、現像性、プロセス安定性等にも優れ、またコントラスト、耐熱性、基板との剥離性や接着性、ドライエッチング耐性等も良好であり、高精度の微細パターンを安定して形成することができる。

しかも、本発明の感放射線性樹脂組成物は、紫外線、遠紫外線、X線あるいは荷電粒子線の如き各種放射線に有効に感応するものである。

したがって、本発明の感放射線性樹脂組成物は、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造用の化学増幅型ポジ型レジストとして極めて好適に使用することができる。

[0044]

## [Effects of the Invention]

radiation-sensitive resin composition of this invention, as especially resolution and pattern are superior, to be superior even in sensitivity, developing behavior, process stability etc, in addition also the release property and adhesiveness, dry etching resistance etc of contrast, heat resistance, substrate being satisfactory, stabilizing fine pattern of high precision, it can form.

Furthermore, radiation-sensitive resin composition of this invention is something which responds effectively to various radiation like ultraviolet light, deep ultraviolet light, X-ray or charged particle beam.

Therefore, radiation-sensitive resin composition of this invention, you can use for quite ideal as the chemically amplifying type positive resist for semiconductor device production which is expected that in future furthermore narrowing advances.

**JP1996101506A**

**1996-4-16**